

Desenvolvimento de catalisadores sólidos para alquilação de isobutano e *trans*-2-buteno

Tiago Filipe Francisco Lopes

*Dissertação para obtenção do grau de Doutor em
Engenharia da Refinação, Petroquímica e Química na
Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal*

Orientador: **Prof. José Luís Cabral da Conceição Figueiredo (FEUP)**

Coorientador: **Prof.^a Isabel Maria de Figueiredo Ligeiro da Fonseca (FCT-UNL)**

Coordenador Empresarial: **Eng.^o José Egídio Fernandes Inverno (Galp Energia)**

LCM – Laboratório de Catálise e Materiais
Laboratório Associado LSRE/LCM
Faculdade de Engenharia
Universidade do Porto
Portugal



REQUIMTE/CQFB
Faculdade de Ciências e Tecnologia
Universidade Nova de Lisboa
Portugal



Petrolgal – Petróleos de Portugal, S.A.
Refinaria de Sines – Fábrica II
Portugal



EnglQ

Programa de Doutoramento
em Engenharia da Refinação,
Petroquímica e Química

Programa de Formação Avançada e Doutoral em Meio Empresarial



Agradecimentos

Aos meus orientadores universitários, Professor Doutor José Luís Figueiredo e Professora Doutora Isabel Fonseca agradeço todo o apoio, os meios disponibilizados, a motivação e todos os conhecimentos que me transmitiram ao longo destes anos, sem os quais nunca teria sido possível realizar este trabalho.

Ao meu orientador empresarial, Eng.^o José Inverno, agradeço todos os conhecimentos transmitidos sobre o funcionamento da unidade de Alquilação e toda a ajuda prestada durante a realização deste projeto.

À Comissão Científica do Programa EngIQ e à Petrogal – Petróleos de Portugal S.A. agradeço por me terem selecionado como o candidato ideal para a realização deste projeto de Doutoramento. À Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) agradeço a concessão da bolsa de doutoramento em empresa (Ref.^a SFRH/BDE/33882/2009).

A todos os meus colegas do LCM, os que foram por lá passando e os que ainda permanecem, agradeço por todo o companheirismo e ajuda. Em particular à Salomé, ao Sergio, à Luisa, à Juliana, à Alexandra, à Carla, à Raquel, ao João, ao Ricardo, ao Victor, à Rita, à Cláudia, à M^a José Sampaio, à Sónia, ao Adrián, à Elodie, à Lucília, ao Miguel e ao André, que me acompanharam desde a minha chegada ao laboratório e que foram fundamentais durante a minha estadia no Porto. Agradeço também à Teresa, à M^a José Lima, à Tânia, à Marina e à Kasia, que chegaram há menos tempo mas que foram igualmente importantes durante esta etapa da minha vida. Agradeço também a todos os colegas que trabalharam comigo na FCT-UNL, particularmente à Inês Matos e ao Paulo Neves, pela incansável ajuda prestada.

Ao Professor Fernando Pereira agradeço toda a ajuda dispensada com o reator de leito fixo e durante a instalação do reator *batch*.

Ao Laboratório de Análises do IST agradeço a execução das análises ICP-AES. Ao Doutor Auguste Fernandes agradeço a ajuda na execução de DRX às sílicas. Ao Nuno Costa agradeço a execução de DRX aos zeólitos.

À minha família, em particular à minha Mãe, agradeço o apoio prestado durante estes anos em que estive longe. Agradeço aos meus amigos que estiveram sempre presentes quando precisei deles.

Ao amor da minha vida, a Joana, agradeço o constante apoio, a compreensão, a motivação, o carinho e a confiança. Assim, a distância foi apenas um mero obstáculo no nosso caminho. Sem ti, nunca teria chegado até aqui. *There's no place like home*.

Some find it easy, some will never even know

You think you've done your journey

Then you stumble and find that there's such a long way to go.

Resumo

O processo de alquilação de butilenos mistos (que são obtidos como subprodutos do *cracking* catalítico) com isobutano é utilizado há muitos anos em diversas refinarias para produzir o denominado Alquilado, uma mistura multicomponente de isoalcanos C_{5+} , a sua maioria na forma de trimetilpentano (TMP). Este não contém praticamente compostos com enxofre, aromáticos, nem hidrocarbonetos insaturados, sendo considerado o componente perfeito para a produção de uma gasolina ecologicamente limpa. Industrialmente a reação é catalisada por ácidos líquidos, H_2SO_4 ou HF, que apesar do bom desempenho global envolvem riscos significativos e exigem elevados custos de manutenção, pelo que se têm realizado estudos de alquilação de isobutano com diversos catalisadores sólidos alternativos.

Devido à rápida desativação dos catalisadores sólidos já estudados, é de grande interesse encontrar alternativas que sejam igualmente ativas para a alquilação mas que tenham um tempo de vida útil mais longo. Deste modo, o objetivo deste trabalho consistiu no desenvolvimento de materiais sólidos ácidos para serem utilizados como catalisadores na reação de alquilação de isobutano com *trans*-2-butenos, num sistema em fase gasosa (reator de leito fixo) e posteriormente num sistema em fase líquida (reator *batch*).

Nesse sentido começou-se por sintetizar sílicas mesoporosas funcionalizadas com grupos sulfônicos ($-SO_3H$). Foram sintetizadas sílicas do tipo SBA-15 e MCM-41 utilizando métodos de pós-tratamento e de co-condensação para a introdução dos grupos de enxofre. Comprovou-se que estes materiais apresentam excelentes áreas superficiais e uma mesoporosidade elevada. A introdução de grupos sulfônicos através do método de co-condensação permitiu obter sílicas mesoporosas com maior acidez. Apesar das vantajosas propriedades texturais e ácidas, estes materiais não apresentaram atividade para a reação de alquilação de isobutano e *trans*-2-butenos em fase gasosa nem em fase líquida.

Como alternativa, sintetizou-se membranas do tipo PVA incorporadas com grupos sulfônicos através do tratamento com ácido sulfosuccínico. Estes materiais apresentaram uma acidez muito elevada, mas as suas fracas propriedades texturais (material não-poroso e com baixa área específica) levaram a uma ausência de atividade para a alquilação de isobutano e *trans*-2-butenos.

Posteriormente, sintetizou-se materiais de carbono (xerogéis de carbono e carvão ativado) incorporando grupos sulfônicos na superfície dos mesmos através do tratamento com H_2SO_4 . Os xerogéis de carbono com grupos sulfônicos na superfície

apresentaram excelentes propriedades texturais e um nível de acidez total superior ao das sílicas mesoporosas. No entanto, tal como nas sílicas e nas membranas PVA, comprovou-se que a acidez relativa à presença de grupos sulfônicos é insuficiente para protonar as olefinas e assim iniciar a reação de alquilação.

De forma a tirar partido das propriedades texturais dos xerogéis de carbono, estes foram utilizados como suporte para heteropolíácidos já reportados na literatura como sendo ativos para a alquilação de isobutano e olefinas, entre os quais o ácido fosfotúngstico ($H_3PW_{12}O_{40}$). A introdução de HPW na superfície do xerogel de carbono origina uma ligeira diminuição da área específica disponível, mas permite obter catalisadores com uma elevada acidez. Os heteropolíácidos suportados foram testados em fase gasosa e em fase líquida, verificando-se uma maior produção de alquilado para o HPW suportado em xerogéis de carbono que para o HPW não-suportado.

Os zeólitos do tipo Y têm uma boa atividade na alquilação de isobutano e olefinas, com boas seletividades para trimetilpentanos, no entanto desativam rapidamente. Deste modo, foram efetuados tratamentos de dessilicação em amostras de zeólito Y (comercial e sintetizado) com o intuito de criar mesoporosidade nos mesmos, sem afetar a sua acidez. Comprovou-se que o zeólito Y dessilicado apresenta melhores resultados na alquilação de isobutano e *trans*-2-butenos do que o zeólito original. A remoção do Si da estrutura permitiu gerar área de mesoporos nos zeólitos que facilitam a desorção dos produtos de alquilação da sua estrutura porosa. A dessilicação permitiu também criar centros ácidos mais fortes que no zeólito HY.

Os catalisadores zeolíticos com coque depositado na sua superfície após a reação foram regenerados através da queima de coque em ar. Este tratamento origina uma diminuição acentuada da atividade para a alquilação devido à percentagem elevada de oxigénio utilizada durante a queima.

A temperatura da reação e a velocidade espacial têm influência nos resultados catalíticos. A formação de coque é intensificada para temperaturas de reação mais altas e o tempo de vida dos catalisadores é favorecido com a diminuição da velocidade espacial do *trans*-2-butenos.

Em fase líquida os zeólitos dessilicados apresentaram excelentes atividades para a alquilação de isobutano e *trans*-2-butenos, porém a seletividade para trimetilpentanos é menor e a formação de hidrocarbonetos C_{9+} aumenta.

Abstract

The alkylation of mixed butylenes with isobutane has been used for many years in several refineries to produce the so-called alkylate, a multicomponent mixture of C₅₊ isoalkanes, mostly as trimethylpentane. Alkylate contains virtually no sulphur, aromatics, or unsaturated hydrocarbons, being considered the perfect component for the production of an environmentally clean gasoline. The reaction is industrially catalysed by liquid acids such as H₂SO₄ or HF which, despite the overall good performances, involve significant safety risks and require high maintenance costs. Therefore new developments in solid-acid catalysts are required not only in order to address the safety concerns for this refining operation, but also to move toward more environmentally sustainable approaches.

Several solid acid catalysts have been tested but they all suffer fast deactivation. Thus, it is of great interest to find alternative catalysts that are equally active for alkylation but with longer lifetimes. Therefore, the aim of this work was to develop new solid acid materials for use as catalysts in the isobutane/*trans*-2-butene alkylation, in a gas-phase system (fixed-bed reactor) and afterwards in a liquid-phase system (batch reactor).

Accordingly, mesoporous silicas functionalized with sulphonic groups (-SO₃H) were synthesized. The introduction of sulphur groups in SBA-15 and MCM-41 silicas was performed by post-treatments and co-condensation methods. It was shown that these materials exhibit excellent surface areas and high mesoporosity. The introduction of sulphonic groups by co-condensation method yielded mesoporous silicas with higher acidity. Despite the advantageous textural and acid properties, these materials showed no activity for isobutane/*trans*-2-butene alkylation in gas-phase, neither in liquid-phase.

Alternatively, PVA membranes with incorporated sulphonic groups were synthesized by treating PVA with sulfosuccinic acid solutions with different concentrations. These materials showed a very high acidity, but their low textural properties (non-porous material and low specific surface area) led to a lack of activity for isobutane/*trans*-2-butene alkylation.

Thereafter carbon materials (carbon xerogels and activated carbon) incorporating sulphonic groups on their surface were synthesized. The sulphonation of carbon materials was performed by treatment with concentrated sulphuric acid. Carbon xerogels with sulphonic groups showed excellent textural properties and total acidity higher than mesoporous silicas. However, as for silicas and PVA membranes, it was

shown that acidity related to sulphonic groups is unsatisfactory to protonate the olefin and consequently initiate the alkylation process.

In order to take advantage of carbon xerogels textural properties, these were used as supports for heteropolyacids already reported in the literature as being active for the alkylation of isobutane and olefins, such as phosphotungstic acid ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$). The immobilization of HPW on the surface of carbon xerogel caused a minor decrease in the available surface area, but led to catalysts with higher acidity. The carbon xerogel supported heteropolyacids were tested in gas- and liquid-phase isobutane and *trans*-2-butene alkylation, showing a higher alkylate production than non-supported HPW.

Y-type zeolites have high activity for isobutane/*trans*-2-butene alkylation, with interesting selectivities for trimethylpentanes, but they suffer fast deactivation. Thus, desilication of zeolite Y (commercial and synthesized) was performed in order to create mesoporosity without affecting the number of acid sites. Desilicated zeolites showed higher activity in isobutane/butene alkylation than the parent sample. Si removal from zeolite structure increased their mesopore area which improves the alkylate products desorption from their pore structure. Zeolite desilication also led to stronger acid sites than in zeolite HY.

The deposited coke on zeolites after alkylation reaction was eliminated by burning under air. This treatment led to a considerable activity loss due to the high amount of oxygen used during the regeneration procedure.

Reaction temperature and olefin space velocity have shown to influence catalytic performance. The coke formation is intensified for higher reaction temperatures and the catalyst lifetime is improved for lower *trans*-2-butene space velocities.

Desilicated zeolites showed excellent catalytic activities in liquid-phase. However, the selectivity for trimethylpentanes is lower and the formation of C_{9+} hydrocarbons increases.

Résumé

L'alkylation de butylènes mixtes avec l'isobutane a été utilisée pendant plusieurs années dans raffineries pour produire l'*alkylat*, un mélange des isoalcane C_{5+} , principalement triméthylpentane (TMP). L'*Alkylat* ne contient pratiquement pas du soufre, des composés aromatiques, ou des hydrocarbures insaturés, donc c'est considéré comme le composant idéal pour la production d'une essence non polluante. La réaction est industriellement catalysée par acides liquides comme acide sulfurique et acide fluorhydrique, qui en dépit des bonnes performances globales, impliquent des risques de sécurité significatifs et nécessitent des coûts de maintenance élevés. Par conséquent, la recherche de nouveaux catalyseurs acides solides est nécessaire non seulement pour répondre aux préoccupations de sécurité pour cette opération de raffinage, mais aussi pour aller vers des pratiques plus respectueuses de l'environnement.

Plusieurs catalyseurs acides solides ont été testés mais tous souffrent désactivation. Ainsi, il est d'un grand intérêt de trouver d'autres catalyseurs qui sont également actifs pour l'alkylation, mais avec des durées de vie supérieures. Par conséquent, le but de ce travail était de développer des nouveaux matériaux acides solides pour une utilisation comme catalyseurs dans l'alkylation d'isobutane et *trans*-2-buthène, dans un système en phase gazeuse (réacteur à lit fixe) et par la suite dans un système en phase liquide (réacteur discontinu).

En ce sens, silices mésoporeuses fonctionnalisées avec des groupements acide sulfonique ($-SO_3H$) ont été synthétisées. L'introduction des groupements de soufre dans les silices SBA-15 et MCM-41 a été réalisée par méthodes de post-traitement et de condensation pendant la synthèse. Il a été démontré que ces matériaux présentent d'excellentes surfaces spécifiques et grande mésoporosité. L'introduction de groupes sulfoniques pendant la synthèse de la silice a produit des silices mésoporeuses avec une acidité plus élevée. En dépit des propriétés texturales et chimiques avantageuses, ces matériaux ont montré pas activité pour l'alkylation en phase gazeuse ni en phase liquide.

Alternativement, des membranes de PVA avec des groupes sulfoniques incorporés ont été synthétisées par traitement avec solutions de l'acide sulfosuccinique avec des concentrations différentes. Ces matériaux ont montré une très forte acidité, mais leurs faibles propriétés texturales (matériaux non poreux et faible surface spécifique) ont conduit à l'absence d'activité pour l'alkylation d'isobutane et *trans*-2-buthène.

Par la suite, matériaux de carbones (xérogels de carbone et charbon activé) comportant des groupes sulfoniques sur leur surface ont été synthétisés. La sulfonation de matériaux de carbone a été réalisée par traitement avec l'acide sulfurique concentré. Xérogels de carbone avec des groupes sulfoniques ont montré d'excellentes propriétés texturales et une acidité totale supérieure à celle des silices mésoporeuses. Cependant, comme pour les silices et les membranes PVA, il a été montré que l'acidité relative à groupements sulfoniques n'est pas suffisante pour protoner l'oléfine et par conséquent initier la réaction d'alkylation.

Afin de bénéficier des propriétés texturales des xérogels de carbone, ils ont été utilisés comme support pour hétéropolyacides déjà rapportés dans la littérature comme étant actifs pour l'alkylation de l'isobutane et des oléfines, tels que l'acide phosphotungstique ($H_3PW_{12}O_{40}$). L'immobilisation de HPW sur la surface du xérogel de carbone a provoqué une légère diminution de la surface spécifique disponible, mais a conduit à catalyseurs avec une acidité plus élevée. Les hétéropolyacides supportés sur xérogels de carbone ont été testés comme catalyseurs pour l'alkylation et ont montré une production d'*alkylat* plus élevé que le HPW non-supporté.

Zéolites de type Y ont une forte activité pour l'alkylation d'isobutane et oléfines, avec des sélectivités intéressantes pour TMP, mais ils désactivent rapidement. Ainsi, désilication de la zéolite Y (commercial et synthétisé) a été réalisée afin de créer une mésoporosité sans modifier le nombre de sites acides. Les zéolites après désilication ont montré une activité plus élevée pour l'alkylation d'isobutane et *trans*-2-buthène que l'échantillon de base. L'Enlèvement de silicium de la structure des zéolites a augmenté leur surface de mésopores et par conséquent a amélioré la désorption des produits d'alkylation de leur structure poreuse. La désilication des zéolites a également conduit à sites acides plus fortes que dans la zéolite HY originelle.

Le coke déposé sur les zéolites après la réaction d'alkylation a été éliminé par combustion sous air. Ce traitement a conduit à une perte d'activité considérable en raison de la grande quantité d'oxygène utilisée pendant la régénération.

La température de réaction et la vitesse spatiale des oléfines ont montré avoir une influence dans la performance catalytique. La formation de coke est intensifiée avec l'augmentation de la température de réaction et la durée de vie des catalyseurs est améliorée avec la réduction de la vitesse spatiale.

Les zéolites après désilication ont montré une excellente activité catalytique en phase liquide. Cependant, la sélectivité pour TMP est plus faible et la formation d'hydrocarbures C_{9+} augmente.

Lista de Figuras	7
Lista de Tabelas	15
Lista de Abreviaturas	19
1 INTRODUÇÃO	21
2 PROCESSO DE ALQUILAÇÃO	29
2.1 Distribuição de Produtos	30
2.2 Mecanismos da reação	32
2.2.1 Passo de iniciação (adição de protão à olefina)	32
2.2.2 Adição de catião butil à olefina	34
2.2.3 Isomerização de carbocátions iso-octil	35
2.2.4 Transferência de hidrogénio	37
2.2.5 Principais reações secundárias	39
2.2.5.1 Oligomerização e <i>cracking</i>	39
2.2.5.2 Reações de desproporcionamento	41
2.2.5.3 Auto-alquilação	41
2.2.6 Resumo das principais reações no processo de alquilação	43
2.3 Influência das condições operatórias na alquilação	44
2.3.1 Influência do catalisador ácido e a sua composição	45
2.3.2 Temperatura da reação	47
2.3.3 Razão isobutano/olefina e OSV (velocidade espacial da olefina)	47
2.3.4 Composição de olefinas na alimentação	48
2.3.5 Qualidade da mistura	49
2.4 Processos comerciais de alquilação com catalisadores líquidos	50
2.4.1 H ₂ SO ₄ como catalisador	50

2.4.2	HF como catalisador	53
2.4.3	Comparação entre os processos com H_2SO_4 e HF	54
2.4.3.1	Tipo de olefinas na alimentação	55
2.4.3.2	Segurança e fatores ambientais	55
2.4.3.3	Custos operatórios	56
2.4.3.4	Custos de investimento	57
2.4.3.5	Manutenção	57
2.4.4	Processo de alquilação na refinaria de Sines (Petrogal)	57
2.5	Desenvolvimento de catalisadores sólidos	58
2.5.1	Desenvolvimento de catalisadores sólidos para alquilação	58
2.5.2	Processos de alquilação com catalisadores sólidos	65
2.5.2.1	Processo UOP Alkylene™	66
2.5.2.2	Processo ABB AlkyClean®	68
3	PARTE EXPERIMENTAL	71
3.1	Preparação de catalisadores	71
3.1.1	Sílicas mesoporosas	71
3.1.1.1	Incorporação de grupos sulfônicos em sílicas mesoporosas	73
3.1.1.1.1	MCM-41/ SO_3H	74
3.1.1.1.2	SBA-15/ SO_3H	76
3.1.2	Membranas poliméricas	77
3.1.3	Materiais de carbono	79
3.1.3.1	Xerogéis de carbono	80
3.1.3.2	Carvão ativado	81
3.1.3.3	Sulfonação de materiais de carbono	81
3.1.3.3.1	Tratamento com H_2SO_4	81
3.1.3.3.2	Tratamento com HNO_3	83

3.1.3.3.3	Xerogéis de carbono com melamina	83
3.1.3.4	Heteropoliácidos suportados em materiais de carbono	84
3.1.3.4.1	Oxidação de xerogéis de carbono	86
3.1.3.4.2	Incorporação de heteropoliácidos na superfície do xerogel	86
3.1.4	Zeólitos	87
3.1.4.1	Zeólito Y	87
3.1.4.1.1	Zeólito NaY comercial	88
3.1.4.1.2	Síntese de zeólito HY	89
3.1.4.2	Dessilicação de zeólitos	90
3.2	Caracterização de catalisadores	92
3.2.1	Caracterização textural	92
3.2.1.1	Adsorção de N ₂ a -196 °C	92
3.2.2	Caracterização química	93
3.2.2.1	Análise elementar	93
3.2.2.1.1	CHNS	93
3.2.2.1.2	ICP-AES	95
3.2.2.1.3	Absorção Atômica de Chama (AAC)	95
3.2.2.2	Desorção a temperatura programada (TPD)	96
3.2.2.3	Desorção de NH ₃ a temperatura programada (TPD-NH ₃)	96
3.2.2.4	Titulações ácido/base	97
3.2.2.5	Termogravimetria	98
3.2.2.5.1	Identificação da presença de grupos funcionais	98
3.2.2.5.2	Análise Imediata	99
3.2.2.5.3	Determinação de coque	99
3.2.2.6	Espetroscopia de Fotoeletrões de Raios X (XPS)	99
3.2.3	Caracterização estrutural	100
3.2.3.1	Difração de Raios X de Pós (DRX)	100

3.2.3.2	Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	100
3.3	Testes catalíticos	101
3.3.1	Sistema de reação em fase gasosa	101
3.3.1.1	Equipamento	102
3.3.1.1.1	Reator	102
3.3.1.1.2	Análise dos produtos	104
3.3.1.2	Procedimento experimental	105
3.3.2	Reator tipo <i>slurry</i> (fase líquida)	107
3.3.2.1	Equipamento	107
3.3.2.2	Procedimento Experimental	108
3.4	Estudos de estabilidade e desativação	109
3.4.1	Análise do coque	110
3.4.2	Regeneração de catalisadores	110
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	111
4.1	Sílicas mesoporosas	111
4.1.1	Caracterização	111
4.1.2	Testes catalíticos	119
4.2	Membranas poliméricas	121
4.2.1	Caracterização	121
4.2.2	Testes catalíticos	124
4.3	Materiais de carbono	125
4.3.1	Caracterização	125
4.3.1.1	Xerogéis de carbono com grupos sulfônicos	125
4.3.1.2	Influência da temperatura de carbonização na introdução de grupos sulfônicos	131

4.3.1.3	Carvões ativados com grupos sulfônicos	133
4.3.1.4	Sulfonação de xerogéis sintetizados com melamina	135
4.3.1.5	Heteropoliácidos suportados em xerogéis de carbono	137
4.3.2	Testes catalíticos	141
4.4	Zeólitos	155
4.4.1	Caracterização	156
4.4.2	Testes catalíticos	170
4.4.2.1	Reações em fase gasosa	170
4.4.2.1.1	Reações a 80 °C	170
4.4.2.1.2	Regeneração dos catalisadores desativados	181
4.4.2.1.3	Influência das condições operatórias	186
4.4.2.2	Reações em fase líquida	189
5	CONCLUSÕES	193
6	SUGESTÕES DE TRABALHO FUTURO	197
7	ANEXOS	199
7.1	Determinação das condições ótimas para sulfonação de materiais de carbono	199
7.2	Análises de TPO das amostras de heteropoliácido suportado em xerogéis de carbono	203
7.3	Calibração do Cromatógrafo Gasoso	203
7.4	Fichas de Segurança dos Gases	208
7.4.1	Isobutano	208
7.4.2	<i>Trans</i> -2-buteno	214
8	REFERÊNCIAS	221

Lista de Figuras

Figura 1.1 Evolução do consumo de destilados leves (gasolina) e destilados médios (gasóleo) ao longo da última década, para cada região [4]	21
Figura 1.2 Diagrama processual simplificado de uma Refinaria de Conversão Profunda (Adaptado de [11])	26
Figura 2.1 Resumo das principais reações na alquilação (adaptado de [11])	44
Figura 2.2 Diagrama de blocos do processo da STRATCO Inc. [72]	51
Figura 2.3 Contactor de Alquilação horizontal usado no processo com refrigeração de efluente. A – caixa do contactor; B – feixe de tubos; C – cabeça hidráulica; D – motor; E – turbina; F – tubo de circulação (adaptado de [72])	52
Figura 2.4 Diagrama de blocos do processo de alquilação de isobutano e olefinas com HF da UOP. A – Reator; B – Decantador; C – Regenerador de ácido; D – Desisobutanizador (<i>Isostripper</i>); E – Stripper HF; F – Tratamento com Alumina; G – Tratamento com KOH (adaptado de [75])	54
Figura 2.5 Processo Alkylene™ desenvolvido pela UOP, para alquilação de isobutano e olefinas com catalisador sólido (adaptado de [84])	67
Figura 2.6 Esquema do processo de alquilação com catalisador sólido AlkyClean™, desenvolvido pela Akzo Nobel e ABB Lummus (adaptado de [87])	69
Figura 3.1 Representação esquemática da síntese de sílicas mesoporosas (MCM-41 e SBA-15) e respetiva funcionalização com grupos ácidos sulfónicos	74
Figura 3.2 Mecanismo de sulfonação das membranas poliméricas PVA (adaptado de [104])	77
Figura 3.3 Grupos funcionais num material de carbono (adaptado de [110])	79
Figura 3.4 Estrutura de Keggin do anião (adaptado de [123])	85
Figura 3.5 Modelo proposto para a localização dos centros ácidos do $H_3PW_{12}O_{40}.nH_2O$ (adaptado de [124])	85
Figura 3.6 Esquema da estrutura porosa do zeólito Y (FAU). Os vértices representam átomos T (Si ou Al) e as arestas representam pontes de oxigénio existentes entre estes (T-O-T)	88
Figura 3.7 Representação esquemática da dessilicação de zeólitos com diversas razões Si/Al (adaptado de [144])	90
Figura 3.8 Analisador Elementar Carlo Erba (EA 1108)	94
Figura 3.9 Reator de leito fixo (Autoclave Engineers, modelo BTRS-jr)	102

Figura 3.10 Representação esquemática do reator BTRS-jr da <i>Autoclave Engineers</i> , utilizado nos ensaios experimentais à pressão atmosférica (fase gasosa).....	103
Figura 3.11 Montagem experimental para as reações de alquilação em fase líquida: 1 – Reator Parr (Modelo 4567) em aço inox; 2 – Bomba HPLC; 3 – Caixa de controlo (agitação e temperatura); 4 – <i>trans</i> -2-butenos (~2 bar); 5 – isobutano (~2 bar); 6 – campânula de exaustão.	107
Figura 4.1 Isotérmicas de adsorção e desorção de N ₂ na amostra de sílica MCM-41 calcinada e sulfonada (pós-síntese e síntese direta).....	112
Figura 4.2 Isotérmicas de adsorção e desorção de N ₂ na amostra de sílica SBA-15 calcinada e sulfonada (síntese direta).....	113
Figura 4.3 Difractograma de Raios-X das sílicas mesoporosas: MCM-41 e MCM-41/SO ₃ H-ps (à esquerda); SBA-15 e SBA-15/ SO ₃ H-sd.....	115
Figura 4.4 Imagens de Microscopia Eletrónica de Transmissão (TEM) da amostra de MCM-41 calcinado (A – longitudinal; B – transversal)	116
Figura 4.5 Imagens de Microscopia Eletrónica de Transmissão (TEM) da amostra de MCM-41/SO ₃ H-sd (A – longitudinal; B – transversal)	117
Figura 4.6 Imagens de Microscopia Eletrónica de Transmissão (TEM) da amostra de SBA-15 calcinado (A – longitudinal; B – transversal).....	117
Figura 4.7 Imagens de Microscopia Eletrónica de Transmissão (TEM) da amostra de SBA-15/SO ₃ H-sd (A – longitudinal; B – transversal).....	117
Figura 4.8 Termogramas (TG e DTG) das amostras MCM-41 calcinada e sulfonada (pós-síntese e síntese direta).....	118
Figura 4.9 Termogramas (TG e DTG) das amostras SBA-15 calcinada e sulfonada (síntese direta).....	119
Figura 4.10 Curva de TPD, seguindo-se o sinal de SO ₂ com recurso a um MS, para a amostra PVA/SSA10	122
Figura 4.11 Curva de TPD, seguindo-se o sinal de SO ₂ com recurso a um MS, para a amostra PVA/SSA20	122
Figura 4.12 Diagramas de termogravimetria (TG e DTG) das membranas PVA/SSA10 e PVA/SSA20.....	123
Figura 4.13 Isotérmicas de adsorção e desorção de azoto a -196 °C do xerogel de carbono sintetizado (CX) e dos xerogéis após tratamento com H ₂ SO ₄ e HNO ₃ (CXS, CXN, CXNS)	125
Figura 4.14 Perfis de termogravimetria (TG) e DTG para os xerogéis de carbono CX6.0-800, CXS, CXN e CXNS	128

Figura 4.15 Perfis de Desorção a Temperatura Programada da amostra CXS, seguindo o sinal de SO e SO ₂ através de um espectrómetro de massa (MS)	130
Figura 4.16 Isotérmicas de adsorção e desorção de azoto a -196 °C do xerogel de carbono sintetizado, carbonizado a 500 °C e a 1000 °C, antes e após sulfonação	131
Figura 4.17 Isotérmicas de adsorção e desorção de azoto a -196 °C do carvão ativado NORIT® RX3 antes e após introdução de grupos sulfônicos com H ₂ SO ₄	133
Figura 4.18 Efeito da temperatura de carbonização nos xerogéis, e a influência da sulfonação destes e do carvão ativado nas suas propriedades texturais	134
Figura 4.19 Isotérmicas de adsorção e desorção de azoto a -196 °C das amostras MRF130-600 e MRF300-800 (antes e após tratamento com H ₂ SO ₄)	136
Figura 4.20 Isotérmicas de adsorção e desorção de azoto a -196 °C dos xerogéis de carbono com diferentes teores de HPW suportado	138
Figura 4.21 Variação da acidez total dos catalisadores em função do teor de H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ suportado na superfície dos xerogéis de carbono	140
Figura 4.22 Diagramas de termogravimetria em N ₂ (e respetivas derivadas) para as amostras de xerogel de carbono oxidado (CXN) e com heteropoliácido (HPW) incorporado na superfície	141
Figura 4.23 Evolução da conversão de <i>trans</i> -2-butenos ao longo do tempo de reação (T.O.S.) para a amostra HPW10/CX6.0-800, numa reação em fase gasosa a 80 °C, P _{atm} , OSV = 1 h ⁻¹ , I/O = 10:1	142
Figura 4.24 Variação da distribuição de alquilado (produtos C ₅₊) ao longo do tempo de reação, para a amostra HPW10/CX6.0-800, numa reação em fase gasosa a 80 °C, P _{atm} , OSV = 1 h ⁻¹ , I/O = 10:1	143
Figura 4.25 Evolução da conversão de <i>trans</i> -2-butenos ao longo do tempo de reação (T.O.S.) para a amostra HPW33/CX6.0-800 a diferentes temperaturas; Reação em fase gasosa: P _{atm} , OSV = 1 h ⁻¹ , I/O = 10:1	145
Figura 4.26 Variação da distribuição de alquilado (produtos C ₅₊) ao longo do tempo de reação, para a amostra HPW33/CX6.0-800, numa reação em fase gasosa a 80 °C, P _{atm} , OSV = 1 h ⁻¹ , I/O = 10:1	145
Figura 4.27 Variação da distribuição de alquilado (produtos C ₅₊) ao longo do tempo de reação, para a amostra HPW33/CX6.0-800, numa reação em fase gasosa a 100 °C, P _{atm} , OSV = 1 h ⁻¹ , I/O = 10:1	146

Figura 4.28 Variação da distribuição de alquilado (produtos C ₅₊) ao longo do tempo de reação, para a amostra HPW33/CX6.0-800, numa reação em fase gasosa a 120 °C, P _{atm} , OSV = 1 h ⁻¹ , I/O = 10:1	146
Figura 4.29 Evolução da conversão de <i>trans</i> -2-butenos ao longo do tempo de reação (T.O.S.) para a amostra HPW50/CX6.0-800 a diferentes temperaturas; Reação em fase gasosa: P _{atm} , OSV = 1 h ⁻¹ , I/O = 10:1	147
Figura 4.30 Variação da distribuição de alquilado (produtos C ₅₊) ao longo do tempo de reação, para a amostra HPW50/CX6.0-800, numa reação em fase gasosa a 80 °C, P _{atm} , OSV = 1 h ⁻¹ , I/O = 10:1	148
Figura 4.31 Variação da distribuição de alquilado (produtos C ₅₊) ao longo do tempo de reação, para a amostra HPW50/CX6.0-800, numa reação em fase gasosa a 100 °C, P _{atm} , OSV = 1 h ⁻¹ , I/O = 10:1	149
Figura 4.32 Variação da distribuição de alquilado (produtos C ₅₊) ao longo do tempo de reação, para a amostra HPW50/CX6.0-800, numa reação em fase gasosa a 120 °C, P _{atm} , OSV = 1 h ⁻¹ , I/O = 10:1	149
Figura 4.33 Atividade catalítica inicial (T.O.S. = 2 min) para a conversão de <i>trans</i> -2-butenos dos xerogéis de carbono com heteropoliácidos (HPW), a diferentes temperaturas de reação, em fase gasosa	151
Figura 4.34 Evolução da taxa de produção de alquilado, C ₅₊ , ao longo do tempo de reação, para as amostras HPW33/CX6.0-800 e HPW50/CX6.0-800, a diferentes temperaturas, na reação de alquilação em fase gasosa	152
Figura 4.35 Alquilado produzido após cerca de 3 horas de reação em fase gasosa, para os catalisadores HPW33/CX6.0-800 e HPW50/CX6.0-800, a diferentes temperaturas de reação	153
Figura 4.36 Variação da conversão de <i>trans</i> -2-butenos ao longo do tempo de reação (T.O.S) das amostras HPW33/CX e HPW50/CX, em fase líquida a 80 °C, 22 bar, I/O = 10:1	153
Figura 4.37 Distribuição de alquilado (produtos C ₅₊) após 24 horas de reação, para as amostras HPW33/CX e HPW50/CX, em fase líquida a 80 °C, 22 bar, I/O = 10:1	155
Figura 4.38 Isotérmicas de adsorção e desorção de N ₂ a -196 °C para as amostras de zeólito Y comercial (original e dessilicado em diversas condições)	157
Figura 4.39 Isotérmicas de adsorção e desorção de N ₂ a -196 °C para as amostras de zeólito Y sintetizado (original e dessilicado em diversas condições)	158
Figura 4.40 Difractogramas de raios-X do zeólito Y comercial antes e após os tratamentos de dessilicacão	161

Figura 4.41 Difractogramas de raios-X do zeólito Y sintetizado antes e após os tratamentos de dessilicação.....	161
Figura 4.42 Curvas de desorção de NH_3 a temperatura programada (TPD- NH_3) para as amostras de zeólito Y comercial (original e dessilicado) – Curvas de desconvolução obtidas através da aplicação da Equação 24	164
Figura 4.43 Distribuição da quantidade de centros ácidos consoante a energia de desorção de NH_3 associada, obtido segundo a Equação 24, para as amostras de zeólito Y comercial (original e após dessilicação)	166
Figura 4.44 Curvas de desorção de NH_3 a temperatura programada (TPD- NH_3) para as amostras de zeólito Y sintetizado (original e dessilicado) – Curvas de desconvolução obtidas através da aplicação da Equação 24	168
Figura 4.45 Distribuição da quantidade de centros ácidos consoante a energia de desorção de NH_3 associada, obtido segundo a Equação 24, para as amostras de zeólito Y sintetizado (original e após dessilicação).....	169
Figura 4.46 Evolução da conversão de <i>trans</i> -2-buteno (esquerda) e variação da distribuição de produtos C_{5+} (direita) ao longo do tempo de reação (T.O.S.) para a amostra HY comercial, numa reação em fase gasosa a 80 °C, P_{atm} , OSV = 1 h ⁻¹ , I/O = 10:1.....	171
Figura 4.47 Evolução da conversão de <i>trans</i> -2-buteno (esquerda) e variação da distribuição de produtos C_{5+} (direita) ao longo do tempo (T.O.S.) para a amostra DHY _{0.4/30} , numa reação em fase gasosa a 80 °C, P_{atm} , OSV = 1 h ⁻¹ , I/O = 10:1	172
Figura 4.48 Evolução da conversão de <i>trans</i> -2-buteno (esquerda) e variação da distribuição de produtos C_{5+} (direita) ao longo do tempo (T.O.S.) para a amostra DHY _{0.4/60} , numa reação em fase gasosa a 80 °C, P_{atm} , OSV = 1 h ⁻¹ , I/O = 10:1	172
Figura 4.49 Evolução da conversão de <i>trans</i> -2-buteno (esquerda) e variação da distribuição de produtos C_{5+} (direita) ao longo do tempo (T.O.S.) para a amostra DHY _{1/60} , numa reação em fase gasosa a 80 °C, P_{atm} , OSV = 1 h ⁻¹ , I/O = 10:1	173
Figura 4.50 Evolução da conversão de <i>trans</i> -2-buteno (esquerda) e variação da distribuição de produtos C_{5+} (direita) ao longo do tempo (T.O.S.) para a amostra DHY _{1/120} , numa reação em fase gasosa a 80 °C, P_{atm} , OSV = 1 h ⁻¹ , I/O = 10:1	174
Figura 4.51 Evolução da conversão de <i>trans</i> -2-buteno (esquerda) e variação da distribuição de produtos C_{5+} (direita) ao longo do tempo (T.O.S.) para a	

amostra DHY _{1/240} , numa reação em fase gasosa a 80 °C, P _{atm} , OSV = 1 h ⁻¹ , I/O = 10:1.....	175
Figura 4.52 Evolução da atividade catalítica ao longo do tempo para os diferentes zeólitos testados.....	176
Figura 4.53 Evolução do alquilado produzido (C ₅₊) ao longo do tempo para os diferentes zeólitos testados.....	177
Figura 4.54 Evolução da produção de TMP ao longo do tempo para os diferentes zeólitos testados.....	177
Figura 4.55 Produção de alquilado obtido para os zeólitos – expresso como as diferentes frações de alquilado (C ₅ -C ₈ , TMP e C ₉₊) por grama de catalisador.....	178
Figura 4.56 Evolução da conversão de <i>trans</i> -2-buteno (esquerda) e variação da distribuição de produtos C ₅₊ (direita) ao longo do tempo de reação (T.O.S.) para a amostra DHY-sint _{0.4/60} , numa reação em fase gasosa a 80 °C, P _{atm} , OSV = 1 h ⁻¹ , I/O = 10:1.....	181
Figura 4.57 Termogramas (a) e DTG (b) em ar, para o zeólito Y comercial (original e dessilicado) antes e após reação em fase gasosa a 80 °C.....	182
Figura 4.58 Efeito da regeneração dos catalisadores HY e DHY na produção de alquilado (C ₅ -C ₈ , trimetilpentanos e C ₉₊); Variação da atividade inicial (TOS = 2 min) após a remoção de coque depositado.....	183
Figura 4.59 Influência da regeneração através da queima de coque nas propriedades texturais: S _{BET} (a), S _{meso} (b), V _p (c) e V _{micro} (d) para alguns zeólitos selecionados (fresco, após 3 reações e após regeneração).....	186
Figura 4.60 Alquilação de isobutano e <i>trans</i> -2-buteno com HY (comercial) como catalisador a 80 °C, 100 °C e 120 °C; Evolução da conversão de <i>trans</i> -2-buteno (à esquerda) e da produção de alquilado (à direita) com o tempo de reação.....	187
Figura 4.61 Alquilação de isobutano e <i>trans</i> -2-buteno com DHY _{0.4/60} (comercial) como catalisador a 80 °C, 100 °C e 120 °C; Evolução da conversão de <i>trans</i> -2-buteno (à esquerda) e da produção de alquilado (à direita) com o T.O.S.	187
Figura 4.62 Evolução da conversão de <i>trans</i> -2-buteno na reação de alquilação com isobutano, utilizando DHY _{1/120} como catalisador, variando a velocidade espacial das olefinas (OSV) numa reação a 80 °C em fase gasosa.....	188
Figura 4.63 Variação da produção de alquilado, utilizando DHY _{1/120} como catalisador na reação de alquilação a 80 °C em fase gasosa, variando a velocidade espacial das olefinas (OSV).....	189

Figura 4.64 Evolução da conversão de <i>trans</i> -2-buteno com o tempo de reação para diferentes amostras de zeólito Y comercial (original e dessilicado); Reação realizada no reator <i>batch</i> , 80 °C, 22 bar	190
Figura 4.65 Distribuição dos produtos de alquilado após 24 horas de reação em fase líquida, a 80 °C e 22 bar, para algumas amostras de zeólito comercial Y (original e dessilicado).....	190
Figura 4.66 Cromatogramas de análise do coque depositado na amostra DHY _{0.4/60} após reação em fase gasosa e em fase líquida	192
Figura 7.1 Isotérmicas de adsorção e desorção de azoto nas amostras de xerogel de carbono CX6.0-700 e CX6.0-800	199
Figura 7.2 Isotérmicas de adsorção e desorção de azoto nas amostras de xerogel de carbono após tratamento com H ₂ SO ₄ a 80 °C com diversas concentrações	200
Figura 7.3 Isotérmicas de adsorção e desorção de azoto nas amostras de xerogel de carbono após tratamento com H ₂ SO ₄ a 150 °C com diversas concentrações	200
Figura 7.4 Curvas de TPO para a amostra HPW33/CX antes e após reações em fase gasosa a 80, 100 e 120 °C.....	203
Figura 7.5 Curva de calibração do cromatógrafo gasoso para o isobutano	206
Figura 7.6 Curva de calibração do cromatógrafo gasoso para o <i>trans</i> -2-buteno ..	206

Lista de Tabelas

Tabela 1.1 Resumo das propriedades da gasolina e respetivos efeitos no desempenho do motor e o seu impacto ambiental [3]	22
Tabela 1.2 Especificações das gasolinas em Portugal segundo o Dec. Lei n.º 89/2008 de 30 de Maio [6]	24
Tabela 1.3 Componentes de <i>blending</i> da gasolina [5].....	25
Tabela 2.1 Composição de alquilado produzido com diferentes catalisadores ácidos e respetivos índices de octano (à escala laboratorial e industrial) [11]	31
Tabela 2.2 Valores típicos dos parâmetros mais importantes na alquilação [11]....	45
Tabela 2.3 Composição dos produtos de alquilação de isobutano com diferentes olefinas numa unidade piloto de alquilação com HF [1]	49
Tabela 2.4 Índice de Octano do Alquilado produzido a partir de diversas olefinas utilizando HF ou H ₂ SO ₄ como catalisador [74]	55
Tabela 2.5 Catalisadores sólidos ácidos testados na reação de alquilação de isobutano com butilenos, reportados na literatura	59
Tabela 3.1 Diversidade de estruturas dos vários tipos de sílicas mesoporosas mais comuns (adaptado de [92])	72
Tabela 3.2 Condições experimentais utilizadas na síntese de xerogéis de carbono com grupos sulfónicos.....	82
Tabela 3.3 Condições do tratamento de dessilicação dos zeólitos, a 90 °C	91
Tabela 3.4 Condições operatórias do cromatógrafo gasoso e respetivo programa de temperatura	104
Tabela 4.1 Propriedades texturais das sílicas mesoporosas sintetizadas, obtidas a partir das isotérmicas de adsorção e desorção de N ₂ a -196 °C	114
Tabela 4.2 Propriedades químicas das sílicas mesoporosas sintetizadas	115
Tabela 4.3 Acidez total e teor de grupos sulfónicos nas membranas PVA, obtido por TPD, TG e por análise elementar CHNS	123
Tabela 4.4 Propriedades texturais dos xerogéis de carbono, obtidas a partir das isotérmicas de adsorção e desorção de N ₂ a -196 °C	126
Tabela 4.5 Propriedades ácidas (quantificação dos diferentes tipos de grupos funcionais) dos xerogéis de carbono tratados com H ₂ SO ₄ e HNO ₃	128
Tabela 4.6 Resultados da Análise Imediata (em base seca) e da Análise Elementar CHNS dos xerogéis de carbono sintetizados	130
Tabela 4.7 Resultados de XPS da amostra CXS.....	130

Tabela 4.8 Propriedades texturais dos xerogéis de carbono (antes e após sulfonação), carbonizados a 500 e 1000 °C obtidas a partir das isotérmicas de adsorção e desorção de N ₂ a -196 °C.....	132
Tabela 4.9 Propriedades ácidas (acidez total e grupos sulfônicos) dos xerogéis de carbono, carbonizados a 500 e 1000 °C antes da sulfonação com H ₂ SO ₄ ...	133
Tabela 4.10 Propriedades texturais e ácidas do carvão ativado NORIT® RX3 antes (CA) e após introdução de grupos sulfônicos com H ₂ SO ₄ (CAS)	134
Tabela 4.11 Propriedades texturais dos xerogéis de carbono sintetizados com melamina, obtidas a partir das isotérmicas de adsorção e desorção de N ₂ a -196 °C.....	136
Tabela 4.12 Propriedades ácidas dos xerogéis de carbono sintetizados com melamina, utilizando dois métodos de sulfonação.....	137
Tabela 4.13 Propriedades texturais dos xerogéis de carbono com heteropolíácidos, obtidas a partir das isotérmicas de adsorção e desorção de N ₂ a -196 °C ...	138
Tabela 4.14 Propriedades químicas dos xerogéis de carbono com heteropolíácidos	139
Tabela 4.15 Teor de coque depositado (% m/m _{cat}) na superfície do catalisador HPW33/CX após reação em fase gasosa a diferentes temperaturas	147
Tabela 4.16 Teor de coque depositado (% m/m _{cat}) na superfície do catalisador HPW50/CX após reação em fase gasosa a diferentes temperaturas	150
Tabela 4.17 Propriedades texturais do zeólito Y comercial antes e após a dessilicação, obtidas das isotérmicas de adsorção e desorção de N ₂ a -196 °C	157
Tabela 4.18 Propriedades texturais do zeólito Y sintetizado, antes e após a dessilicação, obtidas das isotérmicas de adsorção e desorção de N ₂ a -196 °C.	159
Tabela 4.19 Resultados de análise elementar ao Si e Al das amostras de zeólito Y (comercial e sintetizado) antes e após os tratamentos de dessilicação	160
Tabela 4.20 Cristalinidade dos zeólitos Y (comercial e sintetizado) antes e após dessilicação, determinada a partir dos resultados de difração de raios-X.....	162
Tabela 4.21 Propriedades ácidas do zeólito Y comercial (original e dessilicado)	163
Tabela 4.22 Número relativo de centros ácidos para as diferentes amostras de zeólito Y comercial (original e calcinado) antes e após dessilicação, consoante a energia de desorção associada	166
Tabela 4.23 Propriedades ácidas do zeólito Y sintetizado (original e dessilicado)	167

Tabela 4.24 Número relativo dos centros ácidos para as diferentes amostras de zeólito Y sintetizada (original e calcinado) antes e após dessilicação, consoante a energia de desorção associada	170
Tabela 4.25 Conversão de <i>trans</i> -2-butenos e composição do alquilado aos 10 e 60 minutos T.O.S. para o zeólito Y (comercial) antes e após a dessilicação	179
Tabela 4.26 Análise ao coque depositado nos zeólitos após a primeira reação e após três ciclos de reação/regeneração em fase gasosa a 80 °C e P _{atm}	184
Tabela 4.27 Análise ao coque depositado nos zeólitos após reação em fase líquida a 80 °C e 22 bar	191
Tabela 7.1 Propriedades texturais dos xerogéis de carbono antes e após tratamento com H ₂ SO ₄ em diversas condições, obtidas a partir das isotérmicas de adsorção e desorção de N ₂ a -196 °C	201
Tabela 7.2 Propriedades ácidas (acidez total e grupos sulfônicos) dos xerogéis de carbono sintetizados	202
Tabela 7.3 Cálculo das pressões de saturação dos compostos, recorrendo à equação de Antoine, utilizando as constantes retiradas de [166]	205
Tabela 7.4 Exemplo das áreas obtidas a partir de um cromatograma	207

Lista de Abreviaturas

AEA	Agência Europeia do Ambiente
ASO	<i>Acid Soluble Oil</i> (Óleos Solúveis em Ácido)
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
BPR	<i>Back-Pressure Regulator</i> (regulador <i>back-pressure</i>)
CAA	<i>Clean Air Act</i> (Lei para o Ar Limpo)
CAFE	<i>Clean Air for Europe</i> (Programa “Ar Puro para a Europa”)
DMH	Dimetilhexano
DRX	Difração de Raios-X
FID	<i>Flame Ionization Detector</i> (Detetor de Ionização de Chama)
FCC	<i>Fluid Catalytic Cracking</i> (Cracking catalítico em leito fluidizado)
GC	<i>Gas Chromatograph</i> (Cromatógrafo Gasoso)
GPL	Gás Petróleo Liquefeito
IO	Índice de Octano
I/O	Razão isobutano/olefinas
MON	<i>Motor Octane Number</i>
MS	<i>Mass Spectrometer</i> (Espetrómetro de Massa)

MTBE	<i>Methyl Tert-Butyl Ether</i> (Éter metil-t-butilico)
OSV	<i>Olefin Space Velocity</i> (Velocidade Espacial das Olefinas)
RON	<i>Research Octane Number</i>
RVP	<i>Reid Vapour Pressure</i> (Pressão de vapor das gasolinas)
SBU	<i>Secondary Building Unit</i> (Unidades secundárias nos zeólitos)
TAME	<i>Tert-Amyl Methyl Ether</i> (Éter terc-amil metílico)
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i> (Microscopia Eletrônica de Transmissão)
TG	Termogravimetria
TMB	Tetrametilbutano
TMP	Trimetilpentano
TOS	<i>Time-On-Stream</i> (tempo de reação)
USEPA	<i>United States Environmental Protection Agency</i> (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos)
ZS	Zircónio Sulfatado

1 Introdução

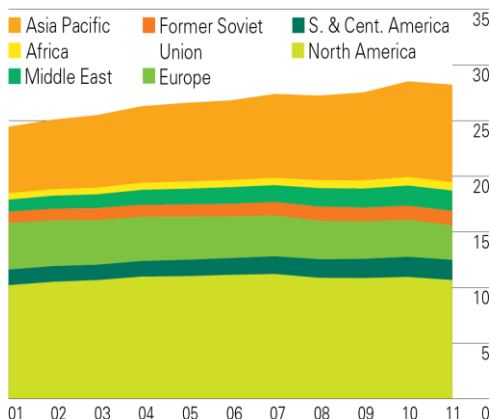
Durante as últimas décadas o consumo de combustíveis petrolíferos, entre os quais a gasolina, tem vindo a aumentar gradualmente (Figura 1.1). As empresas petrolíferas (nomeadamente a Petrolgal – Petróleos de Portugal, S.A.) têm sido forçadas pela legislação a tornar os combustíveis provenientes da refinação do Petróleo cada vez menos prejudiciais ao Ambiente, pelo que a formulação das gasolinas tem vindo a ser modificada ao longo dos últimos anos. A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) com o lançamento do programa de eliminação de chumbo dos combustíveis, integrado no *Clean Air Act* (CAA) com início em 1990, e mais tarde, em 1996, a Agência Europeia do Ambiente (AEA) com o *Clean Air for Europe* (CAFE) forçaram as refinarias a alterar as suas estratégias de modo a respeitar as novas especificações das gasolinas [1-3].

Product consumption by region

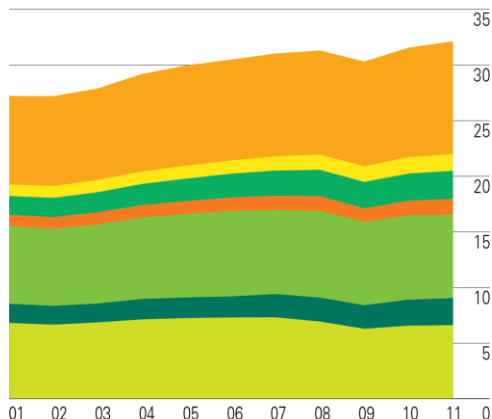
Million barrels daily

Light distillates

Asia Pacific Former Soviet S. & Cent. America
Africa Union North America
Middle East Europe



Middle distillates



BP Statistical Review of World Energy 2012 © BP 2012

Figura 1.1 Evolução do consumo de destilados leves (gasolina) e destilados médios (gasóleo) ao longo da última década, para cada região [4]

Os impactos da combustão da gasolina no Ambiente estão diretamente relacionados com as suas propriedades e composição. Na Tabela 1.1 encontra-se uma breve descrição das propriedades relacionadas com o desempenho do motor, bem como o seu impacto ambiental [5].

Tabela 1.1 Resumo das propriedades da gasolina e respectivos efeitos no desempenho do motor e o seu impacto ambiental [3]

Propriedade da Gasolina	Efeitos desejados no desempenho do motor	Efeitos indesejados no desempenho do motor	Impacto Ambiental
Índice de Octano (IO)	Elevado IO evita a detonação do motor, aumenta a razão de compressão, a potência e a eficiência do motor	-	Os aditivos para aumento do IO são perigosos para o ambiente (ex.: aditivos de chumbo, benzeno e outros aromáticos, olefinas)
Teor em olefinas	Aumento do IO	Formação de depósitos	Aumento da emissão de compostos tóxicos
Teor em aromáticos	Aumento do IO	Aumento dos depósitos no motor	Emissão de CO e substâncias carcinogêneas (ex.: benzeno) pelo escape
Teor em compostos com enxofre	Lubrificante para o motor	Diminuição da eficiência do motor	Aumento das emissões de SO ₂
Volatilidade (Pressão de Vapor RVP)	RVP adequada	Aparecimento de depósitos caso a gasolina contenha componentes pesados (RVP elevada)	Componentes demasiado leves: perda de hidrocarbonetos e poluição atmosférica Componentes demasiado pesados: emissão de hidrocarbonetos não queimados para a atmosfera (<i>smog</i> , ozono troposférico)
Alquilado	Elevado IO	Nenhum	Nenhum

As metas estabelecidas pelo CAA foram direcionadas para os problemas ambientais que estavam iminentes aquando da implementação da legislação, reduzindo-se dessa forma as emissões de monóxido de carbono dos veículos, bem como hidrocarbonetos tóxicos, SO_x e NO_x.

De modo a cumprir as metas, foi necessário tomar algumas medidas: reduzir a volatilidade (diminuindo a pressão de vapor – RVP), limitar o teor de aromáticos (principalmente o benzeno), aumentar o teor de oxigenados (MTBE e TAME), reduzir as olefinas (a eliminação de olefinas C₅ permite diminuir a RVP), reduzir o teor de enxofre (hidrotratamentos) e eliminar o chumbo [1].

Também em Portugal e no resto da Europa, as especificações das gasolinas foram alteradas. Relativamente à legislação nacional encontra-se em vigor o Decreto-Lei n.º 142/2010 de 31 de Dezembro [6]. Na Tabela 1.2 estão resumidas as especificações das gasolinas permitidas em Portugal e na Tabela 1.3 as qualidades dos diversos componentes de *blending*.

A gasolina de FCC (maioritariamente constituída por aromáticos e hidrocarbonetos insaturados) e o reformado (maioritariamente aromáticos) continuam a ser os componentes de *blending* mais importantes. No entanto, a gasolina de FCC é o maior contribuinte de enxofre e olefinas e o reformado o maior contribuinte de benzeno e aromáticos.

Os seus substitutos, designadamente MTBE e outros éteres, que têm como intuito tornar as gasolinas menos prejudiciais para o Ambiente, foram identificados como contaminantes de água potável dando-se início à sua remoção, em especial na América do Norte [5]. Os álcoois (por exemplo, o etanol) que são considerados como compostos oxigenados alternativos apresentam uma pressão de vapor muito elevada quando misturados na gasolina, o que leva a uma redução da sua utilização na mesma.

As medidas necessárias para a reformulação da gasolina implicariam uma redução no total de gasolina disponível bem como um decréscimo do índice de octano. Desta forma, em contraste com a gasolina de FCC e de *reforming*, a gasolina de alquilado tornou-se uma excelente forma para ajustar o *pool* de gasolinas, visto ter um elevado índice de octano e uma baixa pressão de vapor [1, 7].

Tabela 1.2 Especificações das gasolinas em Portugal segundo o Decreto-Lei n.º 142/2010 de 31 de Dezembro [6]

Característica	Unidade	Euro super		Super plus	
		Limites		Limites	
		Mín.	Máx.	Mín.	Máx.
Aspeto		Claro e límpido		Claro e límpido	
Cor	-	Violeta		Azul	
Massa volúmica a 15°C	kg/m ³	720	775	720	775
RON, mín		95	-	98	-
MON, mín		85	-	87	-
Pressão de vapor					
1 Maio - 30 Setembro	kPa	45.0	60.0	45.0	60.0
Outubro e Abril	kPa	45.0	90.0	45.0	90.0
1 Novembro – 31 Março	kPa	60.0	90.0	60.0	90.0
Análise de hidrocarbonetos					
Teor de Olefinas	% v/v	-	18.0	-	18.0
Teor de Aromáticos	% v/v	-	35.0	-	35.0
Teor de Benzeno	% v/v	-	1.0	-	1.0
Teor de oxigénio	% m/m	-	2.7	-	2.7
Compostos oxigenados					
Metanol	% v/v	-	3.0	-	3.0
Etanol	% v/v	-	5.0	-	10.0
Álcool isopropílico	% v/v	-	12.0	-	12.0
Álcool t-butilico	% v/v	-	15.0	-	15.0
Álcool isobutílico	% v/v	-	15.0	-	15.0
Éteres com 5 ou mais átomos de carbono por molécula	% v/v	-	22.0	-	22.0
Outros compostos oxigenados	% v/v	-	15.0	-	15.0
Teor de enxofre	mg/kg	-	10.0	-	10.0
Teor de chumbo	g/L	-	0.005	-	0.005

Tabela 1.3 Componentes de *blending* da gasolina [5]

Componente de <i>blending</i>	% m/m na gasolina	Enxofre, ppm	RON
Gasolina FCC ¹	30 – 50	800	89
Gasolina <i>straight-run</i> ²	3	150	73
MTBE ³	5	20	114
Alquilado ⁴	10 – 15	16	92 – 96
Butanos	5	10	92
Isomerizado ⁵	5	3	88
Reformado ⁶	20 – 40	0	100

A unidade de alquilação está situada a jusante da unidade de *cracking* catalítico (FCC). O processo de alquilação de butilenos mistos (butenos lineares, isobuteno, n-butano e isobutano, que são obtidos como subprodutos do FCC) com isobutano é utilizado há muitos anos em diversas refinarias para produzir o denominado **alquilado**, uma mistura multicomponente de isoalcanos C₅₊, a sua maioria na forma de trimetilpentanos (TMP). Os TMP permitem que o alquilado tenha um índice de octano de 92-98. O alquilado não contém praticamente compostos com enxofre, aromáticos, nem hidrocarbonetos insaturados, sendo considerado o componente perfeito para a produção de uma gasolina ecologicamente limpa [8-10]. Na Figura 1.2 está representado o esquema de uma refinaria moderna, contendo uma unidade de alquilação com regeneração de ácido.

Embora os produtos provenientes da alquilação sejam de elevada qualidade, os catalisadores utilizados atualmente nas refinarias neste processo não são os ideais. Industrialmente a reação é catalisada por ácido sulfúrico fumante (H₂SO₄) ou ácido fluorídrico (HF), ambos líquidos. Apesar do bom desempenho global deste tipo de tecnologia, a sua operação envolve riscos significativos, designadamente de segurança de pessoas e bens devido às características dos ácidos utilizados [8-10].

¹ Gasolina proveniente do *cracking* catalítico.

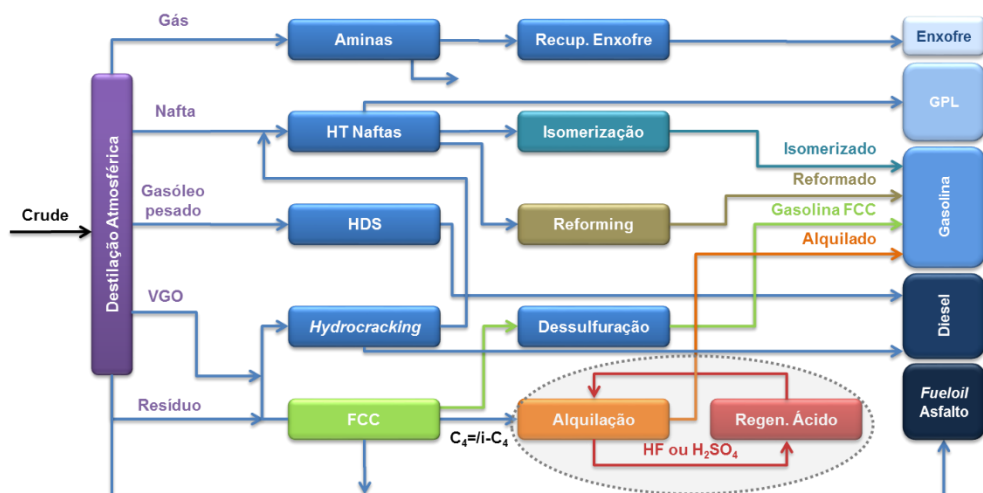
² Gasolina produzida a partir da destilação do crude contendo hidrocarbonetos C₅ a C₇.

³ Éter metil-t-butilico, produzido a partir de metanol e isobuteno.

⁴ Proveniente da alquilação de isobutano com olefinas C₃-C₅, originando isoalcanos C₅-C₁₂ na presença de um ácido forte.

⁵ Proveniente da isomerização de n-C₅ e n-C₆.

⁶ Gasolina produzida no *reforming* catalítico de gasolinas pesadas, onde se converte hidrocarbonetos saturados com baixo IO em hidrocarbonetos com um maior IO, em que 60% são aromáticos.



Têm sido efetuadas investigações na alquilação de isobutano com diversos catalisadores sólidos alternativos (desde zeólitos [12-28], heteropoliácidos [29-32], óxidos metálicos sulfatados [33, 34], materiais compósitos de resinas Nafion e sílica [35-38], entre outros). Apesar destes catalisadores exibirem elevadas atividades no início da reação, desativam rapidamente, originando a oligomerização dos alcenos e conseqüentemente a formação de coque [17, 24, 39, 40]. Desta forma, as últimas investigações nesta área têm sido direcionadas para a tentativa de ultrapassar o problema da desativação dos catalisadores sólidos na alquilação.

A atividade e a seletividade para o trimetilpentano (TMP) são adequadas na maioria dos sólidos estudados, no entanto estes são pouco estáveis. A diminuição da atividade deve-se à formação de coque que cobre os centros ativos e bloqueia os poros [31]. Quando a acidez é muito elevada, a desativação ocorre mais rapidamente devido à adsorção muito forte das olefinas e ao bloqueio dos poros. Por este motivo, a acidez não deverá ser excessiva e uma boa distribuição dos centros ácidos deve ser promovida de modo a minimizar a formação de coque [17, 31].

A estrutura porosa tem também um papel muito importante na estabilidade do catalisador. Para evitar limitações difusionais e ser mais fácil extrair o coque dos poros do catalisador, este deve ter uma textura meso ou macroporosa [21, 30, 31].

Atualmente ainda não foi sintetizado nenhum catalisador com um tempo de vida útil elevado.

Deste modo, com este trabalho de investigação pretendeu-se preparar e otimizar catalisadores que ainda não tivessem sido referidos na literatura, tais como materiais de carbono [41], sílicas mesoporosas ou zeólitos dessilicados. Os materiais de carbono e as sílicas mesoporosas (MCM-41 e SBA-15) foram funcionalizados com grupos sulfônicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) e também utilizados como suporte de catalisadores ácidos, tais como os heteropoliácidos. Foram de igual forma desenvolvidas membranas poliméricas funcionalizadas com ácidos sulfônicos na superfície. Foi feita a dessilicação do zeólito Y de modo a analisar a variação da mesoporosidade dos materiais sem afetar a acidez dos mesmos.

No *design* do catalisador foi necessário ter em conta a minimização da formação de coque, procurando-se preparar catalisadores funcionalizados e nanoestruturados de modo a evitar a reação de oligomerização dos alcenos.

Inicialmente os materiais foram testados em fase gasosa, num reator de leito fixo operado à pressão atmosférica, para posteriormente selecionar os catalisadores que apresentassem melhor desempenho na alquilação de isobutano e buteno e testá-los em fase líquida (mais próximo das condições atualmente utilizadas nas refinarias) num reator *batch* a operar sob pressão.

Os catalisadores foram submetidos a testes de estabilidade e desativação com o intuito de verificar a sua reutilização na reação.

2 Processo de Alquilação

O Processo de Alquilação foi descoberto na década de 30, quando Ipatieff da UOP observou que isoalcanos reagem com alcenos na presença de ácidos fortes, originando hidrocarbonetos saturados. Inicialmente os ácidos testados foram AlCl_3/HCl e BF_3/HF [42]. Em 1938 o processo de alquilação começou a ser comercializado [11] tendo um enorme crescimento durante a década de 40, resultante da elevada procura em combustível para aviação com elevado índice de octano durante a Segunda Guerra Mundial, que levou à construção de unidades que utilizassem HF como catalisador (pela Phillips [2]), que são muito mais flexíveis em relação às unidades primeiramente construídas com H_2SO_4 [2, 8]. Mais tarde o alquilado começou a ser utilizado como componente de *blending* para a gasolina, não sendo no entanto economicamente competitivo em relação a outros aditivos até então utilizados.

Há 50 anos atrás, cerca de 75% dos processos de alquilação utilizavam H_2SO_4 como catalisador. Durante os 30 anos seguintes a importância do HF foi crescendo, até que cerca de 50% dos processos já utilizavam ácido fluorídrico como catalisador. Porém, mais tarde ocorreram dois acidentes, um em 1986 e outro em 1987, que evidenciaram os perigos do HF [43].

Ambos os ácidos industrialmente utilizados apresentam desvantagens [1, 44]. O ácido fluorídrico (HF) é altamente tóxico, corrosivo e extremamente volátil. Está comprovado que, quando há libertação de HF para a atmosfera, se formam nuvens de aerossóis que contêm níveis letais de HF, que podem ser arrastadas pelo vento por muitos quilómetros [43]. Por este motivo, as unidades de alquilação com HF (como é o caso da Refinaria da Petrogal em Sines) estão equipadas com sistemas de segurança extremamente dispendiosos de modo a prevenir qualquer tipo de fuga de ácido para a atmosfera.

O ácido sulfúrico é igualmente corrosivo mas menos tóxico que o HF, porém é menos volátil, o que torna o seu manuseamento mais simples. O consumo de ácido é mais elevado (cerca de 100 kg ácido/ton alquilado, sendo 1 kg para o HF) devido à formação de hidrocarbonetos pesados (ASO – *acid soluble oil*, corrente líquida residual originária da unidade de Alquilação), que dissolve o ácido e o dilui. Os custos da regeneração do ácido (para remover a água e os hidrocarbonetos pesados) são cerca de duas a três vezes superiores ao preço do ácido sulfúrico. Para além do consumo de ácido ser cerca de 1/3 dos custos operatórios totais, os processos que usam olefinas C_3 e C_5 em vez de olefinas C_4 na carga levam a um consumo ainda

maior de ácido e índices de octano mais baixos [1, 11, 43, 44]. A resolução dos problemas ecológicos associados à produção de alquilado, bem como a diminuição das despesas de manutenção dos equipamentos são possíveis com uma mudança para catalisadores sólidos ácidos [8-10]. No final dos anos 60, início dos anos 70, começaram as investigações em torno de sistemas com catalisadores sólidos para serem utilizados no processo de alquilação. A maior dificuldade para a aplicação industrial destes catalisadores é a sua rápida desativação [8].

2.1 Distribuição de Produtos

A distribuição de produtos no processo de alquilação é altamente dependente das condições reacionais, do tipo de olefinas e dos catalisadores utilizados. Na Tabela 2.1 encontra-se a composição de alquilado produzido (utilizando buteno como olefina), utilizando diversos catalisadores ácidos. A distribuição dos produtos é semelhante nos vários catalisadores, sólidos e líquidos.

Geralmente o alquilado consiste numa mistura de alcanos ramificados com grupos metil, dentro dos quais um grande teor em isooctanos. A complexidade dos produtos provenientes da alquilação evidencia que não existe um simples passo de reação, aliás, estão envolvidas diversas reações paralelas e consecutivas, sendo que a importância de cada um destes passos difere consoante o tipo de catalisador utilizado. Para se chegar a esta complexa distribuição de produtos a partir de duas simples moléculas de isobutano e buteno têm de ocorrer diversos passos de reação tais como isomerização, oligomerização, cisão de carbono β e reações de transferência de hidrogénio [11].

A alquilação catalítica de isobutano com butenos resulta numa produção de alquilado contendo em média cerca de 10% de hidrocarbonetos C_5 a C_7 , 80 a 90% de octanos e cerca de 10% de compostos com peso molecular superior. A fração de hidrocarbonetos C_8 contém maioritariamente trimetilpentanos (TMP), sendo o 2,2,4-TMP o octano que se encontra normalmente em maior quantidade, havendo um grande aumento da sua fração quando se utiliza HF como catalisador. A reação global é altamente exotérmica. Dependendo da composição, são libertados cerca de 82 a 93 kJ por mol de isobutano reagido [11].

Tabela 2.1 Composição de alquilado produzido com diferentes catalisadores ácidos e respectivos índices de octano (à escala laboratorial e industrial) [11]

Componente (%m)		RON	Catalisador			
			H ₂ SO ₄	HF	RE-FAU	ZS
C ₅	Isopentano	93	1.2	1.8	6.8	24.0
	n-Pentano	61.8	0.0	0.1	0.0	0.0
C ₆	2,2-Dimetilbutano	91.8	0.0	0.0	0.0	0.8
	2,3-Dimetilbutano	104.3	1.5	1.4	4.8	4.3
	2-Metilpentano	73.4	0.2	1.4	4.8	3.5
	3-Metilpentano	74.5	0.1	0.1	0.7	1.7
	n-Hexano	24.8	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₇	2,2-Dimetilpentano	92.8	0.0	1.3	0.0	0.1
	2,4-Dimetilpentano	83.1	0.6	1.3	3.5	5.5
	2,2,3-Trimetilbutano	112.1	0.1	0.0	0.2	0.3
	3,3-Dimetilpentano	80.8	0.0	0.0	0.0	0.3
	2,3-Dimetilpentano	91.1	0.6	0.6	1.7	1.8
	2-Metilhexano	42.4	0.0	0.1	1.7	1.0
	3-Metilhexano	52	0.0	0.2	0.3	0.7
	n-Heptano	0	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₈	2,2,4-Trimetilpentano	100	30.2	48.7	23.8	25.5
	2,2,3-Trimetilpentano	109.6	0.8	1.1	10.1	11.0
	2,3,4-Trimetilpentano	102.7	33.9	21.4	13.6	5.0
	2,3,3-Trimetilpentano	106.1	20.4	12.9	21.8	7.4
	2,2-Dimetilhexano	72.5	0.0	0.0	0.0	0.4
	2,4-Dimetilhexano	65.2	1.2	2.9	1.1	0.8
	2,5-Dimetilhexano	55.5	2.0	2.1	10.1	0.0
	2,3-Dimetilhexano	71.3	1.7	2.1	3.0	0.9
	3,4-Dimetilhexano	76.3	0.2	0.2	1.0	0.4
	2-Metilheptano	21.7	0.0	0.0	0.0	0.0
	3-Metilheptano	26.8	0.0	0.0	0.0	0.0
	Octanos	>90	0.0	0.0	0.3	1.3
C ₉₊		≈80-85	5.4	2.9	7.5	3.3

2.2 Mecanismos da reação

Existem diversos mecanismos de reação propostos para a alquilação de isobutano com butenos, no entanto a maioria dos investigadores reconhece que o mecanismo proposto por Schmerling, na década de 50, é satisfatório para a interpretação das reações principais de alquilação, considerando a existência de várias reações simultâneas e consecutivas [45].

Nos diversos mecanismos catalíticos propostos para a alquilação, a transferência de hidrogénio das moléculas de isobutano, que leva à formação de hidrocarbonetos saturados como produtos principais do processo, é considerada a etapa determinante para todas as transformações. Por esta razão, qualquer perturbação no processo de transferência de hidrogénio das moléculas de isobutano, tem como principal consequência a desativação do catalisador para alquilação [8].

O facto de haver muitas semelhanças entre as composições de alquilado produzido por catalisadores sólidos ou líquidos (Tabela 2.1) indicia que existe o mesmo tipo de reações intermediárias em ambos os casos. Existe ainda um consenso geral em relação ao processo de alquilação de isobutano e olefinas através de carbocatiões, tanto com ácidos líquidos como na superfície de catalisadores sólidos ácidos [10, 46-50].

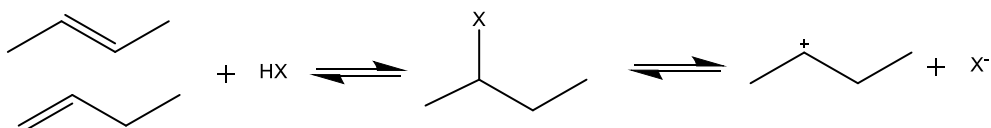
A maioria dos grupos de investigação defende que os centros ácidos de Brønsted na superfície dos catalisadores sólidos são centros ativos para a alquilação de isobutano e olefinas. No entanto, já foi publicado um estudo que defende que a conversão de buteno depende exclusivamente da força dos centros ácidos de Lewis e que não existe nenhuma correlação entre os centros ácidos de Brønsted e a atividade para a alquilação [10].

De seguida analisam-se em detalhe as diversas reações que ocorrem num processo de alquilação de isobutano e olefinas.

2.2.1 Passo de iniciação (adição de protão à olefina)

A reação de alquilação é iniciada pela ativação da olefina através do catalisador ácido. Com ácidos líquidos, a olefina forma o éster correspondente, seguindo a regra

de Markovnikov⁷ uma vez que o ácido se liga ao átomo de carbono mais substituído [51]. Com H₂SO₄ formam-se sulfatos orgânicos mono e di-alquílicos, com HF produzem-se fluoralcenos. Estes ésteres (sulfatos ou fluoretos) são estáveis a baixas temperaturas e com razões ácido/hidrocarboneto relativamente baixas. Na presença de um grande excesso de ácido, os ésteres estabilizam na forma de iões carbénio e aniões livres (Equação 1).

**Equação 1**

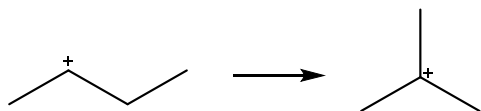
Com catalisadores ácidos sólidos (nomeadamente os zeólitos), o primeiro passo do mecanismo consiste na protonação de uma olefina através de um centro ácido de Brönsted (H⁺), dando origem a um ião carbénio sec-butil. Dependendo da basicidade dos átomos de oxigénio na superfície do catalisador, a transferência de protões para as olefinas adsorvidas resulta numa maior ou menor quantidade de alcóxidos covalentemente ligados na superfície, em detrimento de iões carbénio [52, 53].

Os iões carbénio comportam-se como intermediários [53, 54] num processo em que os alcóxidos são os estados de adsorção de menor energia, nos quais se forma uma ligação covalente entre um átomo de oxigénio da superfície do catalisador e um átomo de carbono da espécie alquílica. O alceno adsorvido é “solvatado” pelos átomos de oxigénio básicos da superfície, analogamente à solvatação proporcionada pela água em soluções aquosas [55, 56].

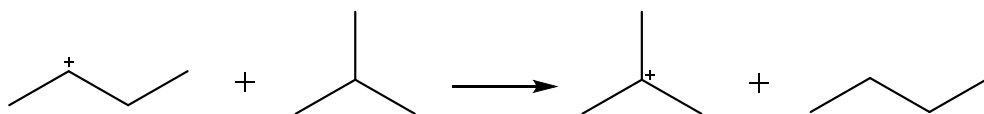
Quando se efetua a alquilação de isobutano com 1- ou 2-buteno recorrendo a catalisadores ácidos líquidos ou sólidos, observa-se uma distribuição de produtos semelhante. Os hidrocarbonetos C₈ são os produtos predominantes na gama C₅₊, destacando-se os trimetilpentanos (TMP) entre as parafinas C₈. A quantidade de parafinas lineares e olefinas nos produtos é baixa, revelando a existência de isomerização entre 1- e 2-buteno na superfície de catalisadores sólidos ácidos, em condições de alquilação [57, 58].

⁷ **Regra de Markovnikov:** Numa reação, quando se adiciona um composto do tipo H-X a um alceno, o hidrogénio ácido liga-se ao carbono com maior número de hidrogénios e o halogénio liga-se ao outro carbono da ligação dupla.

Assim, a reação de alquilação tem início na formação de um carbocatião. A ativação da olefina C₄ (1-buteno, *cis*-2-buteno, *trans*-2-buteno ou isobuteno) leva à formação de um carbocatião secundário, que para as olefinas lineares tem tendência a isomerizar para um carbocatião terciário (Equação 2), mais estável, ou para formar uma parafina linear por transferência de hidrogênio com uma molécula de isobutano (Equação 3).



Equação 2

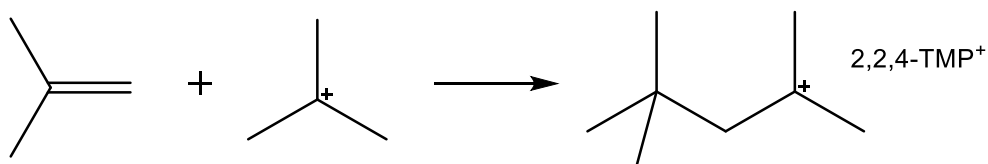


Equação 3

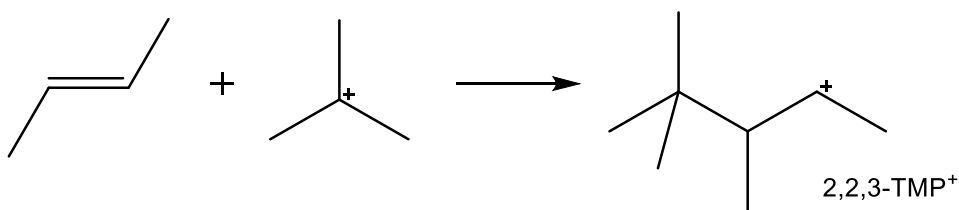
As reações de iniciação são necessárias para gerar um elevado nível de íões, no entanto tornam-se menos importantes em estado estacionário [1].

2.2.2 Adição de catião butil à olefina

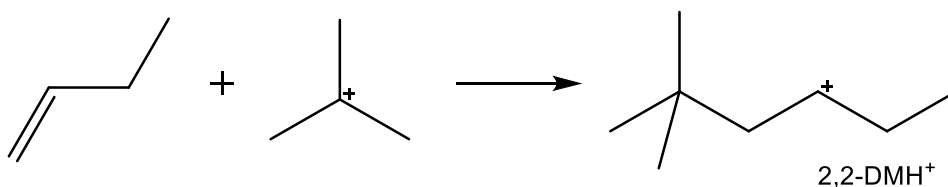
Após a formação de carbocatiões terciários, estes reagem com as olefinas formando o catião C₈⁺ correspondente. Isobuteno, 2-buteno (*cis* ou *trans*) e 1-buteno, ao reagirem com um catião *t*-butil (carbocatião terciário) formam, respetivamente, 2,2,4-TMP⁺ (Equação 4), 2,2,3-TMP⁺ (Equação 5) e 2,2-DMH⁺ (Equação 6).



Equação 4



Equação 5



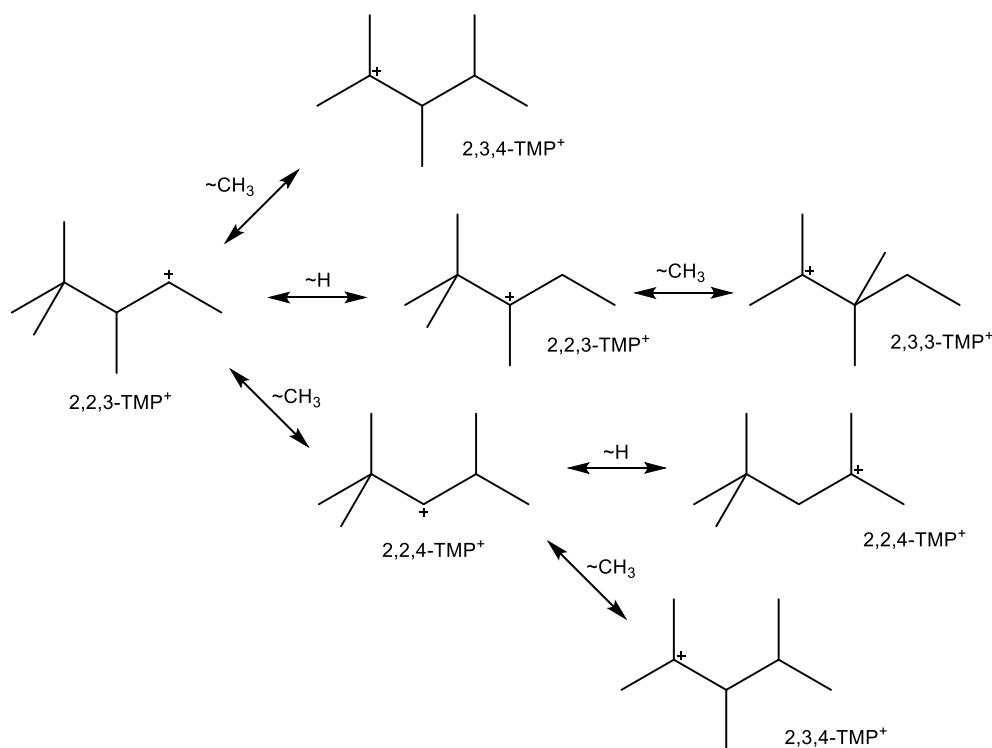
Equação 6

Estes carbocatiões C₈⁺ podem formar as isoparafinas correspondentes por transferência de hidrogénio de uma molécula de isobutano, originando os produtos principais. No entanto, uma vez que pela distribuição de produtos (Tabela 2.1) se verifica uma variedade de octanos ramificados, comprova-se que a rápida isomerização dos carbocatiões C₈⁺ ocorre antes da saturação destes [1].

2.2.3 Isomerização de carbocatiões iso-octil

A isomerização dos carbocatiões é favorável, uma vez que dá origem a carbocatiões terciários. Por exemplo, para o 2,2,3-TMP⁺, a carga positiva na posição C₄ é menos estável quando comparada com os catiões após isomerização, dado que se forma um carbocatião terciário, mais estável em relação a um secundário. O catião 2,2,3-TMP⁺ com a carga positiva na posição C₃ é formado pela deslocação de hidrogénio. Deslocações de grupos metil levam à formação de 2,2,4-TMP⁺ ou 2,3,4-TMP⁺ que são mais estáveis e dos produtos mais desejados (Equação 7).

Através das isomerizações dos carbocatiões inicialmente formados, facilmente se explica a formação de todos os isómeros de trimetilpentano independentemente do tipo de olefinas presentes na carga. Para além disso, este fenómeno justifica o facto de alguns produtos esperados não serem predominantes ou que até mesmo não se tenham formado.



Equação 7

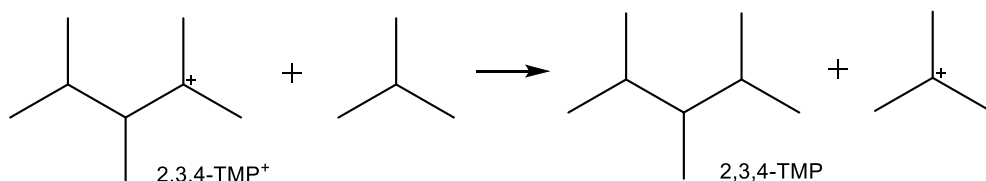
Adicionalmente, esta ocorrência pode ser igualmente justificada pelas isomerizações de 1-buteno a 2-buteno e de DMH a TMP. Porém, a atividade para a isomerização dos catalisadores utilizados varia consoante o tipo de catalisador. Por exemplo, segundo Nivarthi *et al.* [59], utilizando como catalisador o zeólito H-BEA obtêm-se seletividades aproximadamente iguais independentemente de usar 1- ou 2-buteno na alimentação. O mesmo acontece com o ácido sulfúrico, originando produtos idênticos [1, 60, 61].

Por outro lado, observam-se baixas atividades para a isomerização dos butenos quando se utiliza HF [1, 2, 62] ou AlCl₃ [42, 49] como catalisadores, formando elevados teores de DMH a partir de 1-buteno, obtendo-se um alquilado com um teor de isómeros TMP inferior ao verificado para os zeólitos e H₂SO₄.

Em teoria, poderia ocorrer também a alquilação direta de isobutano a um catião *t*-butilico, originando 2,2,3,3-tetrametilbutano (TMB). No entanto, em condições típicas de alquilação não há formação de 2,2,3,3-TMB [11].

2.2.4 Transferência de hidrogénio

A etapa principal da reação de alquilação resulta da transferência de hidrogénio entre uma molécula de isobutano e os catiões C_8^+ , originando trimetilpentanos (produtos principais) e novos carbocatiões terciários (Equação 8), capazes de prolongar a cadeia reacional interagindo com novas moléculas de buteno [8]. A velocidade relativa da transferência de hidrogénio para uma espécie alquílica C_8 adsorvida controla a desativação do catalisador durante a alquilação.



Equação 8

A transferência de hidrogénio entre carbocatiões terciários é mais rápida e termodinamicamente mais favorável do que entre carbocatiões secundários. Embora esteja comprovado que ocorre transferência de hidrogénio envolvendo carbocatiões secundários em sistemas com haletos de alumínio [46], esta é demasiado lenta para ser observada em sistemas com H_2SO_4 [63]. De um modo geral, a transferência de hidrogénio é favorecida pelos grupos vizinhos, que são responsáveis pela estabilização do ião resultante [64].

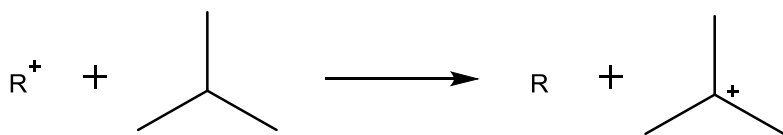
Num estudo realizado com zeólito USY comprovou-se que, devido à proporção relativa entre *n*-butano e TMP na gama de produtos nos primeiros minutos de reação, a produção do catião *t*-butil pelo mecanismo da Equação 8 é aproximadamente 15 vezes mais rápida do que através do mecanismo da Equação 3 [14]. A transferência de hidrogénio torna-se um processo relativamente rápido se tanto o carbocatião do reagente como o do produto forem terciários, por outro lado é muito menos favorecida se um carbocatião terciário quimisorvido no catalisador reagir com um alceno, que apenas poderá originar um carbocatião primário ou secundário.

A estabilização dos íons carbénio pelo isobutano através de uma estrutura de hidreto partilhado é um processo fraco, pelo que a força motriz para a transferência de hidrogénio é baixa. A velocidade da transferência de hidrogénio será, deste modo, maior num catalisador sólido ácido que melhor estabilize o estado de transição de íons carbénio. Porém, a velocidade relativa da etapa de transferência de hidrogénio

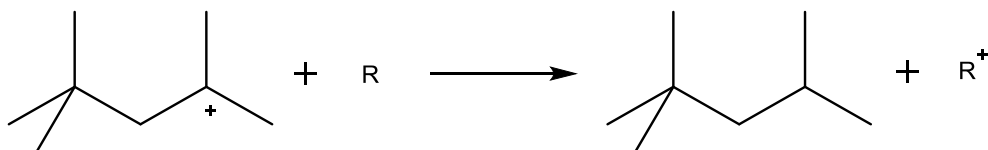
em conjunto com a etapa de alquilação controlam a desativação dos catalisadores, sendo que a estabilização dos iões carbénio na superfície dos catalisadores melhora a atividade para a alquilação.

A transferência de hidrogénio não ocorre exclusivamente entre isobutano e iões carbénio. Estes últimos podem remover hidretos de outros dadores, tais como compostos cíclicos e insaturados presentes nos produtos polymerizados.

Estas espécies podem capturar hidretos de moléculas de isobutano de modo a formar um ião carbénio *t*-butil, e por conseguinte doar um hidreto a um ião carbénio originando o alcano correspondente, como por exemplo um isómero de trimetilpentano (Equações 9 e 10). No entanto, a formação de hidrocarbonetos com um elevado número de átomos de carbono leva à desativação dos catalisadores sólidos através de bloqueio dos poros ou dos centros ácidos.



Equação 9



Equação 10

Nas diversas variantes dos mecanismos catalíticos propostos para a alquilação, a transferência de hidrogénio das moléculas de isobutano, que como dito anteriormente permite manter o ciclo de alquilação e leva à formação de hidrocarbonetos saturados como produtos principais do processo, é considerada a etapa determinante para todas as transformações.

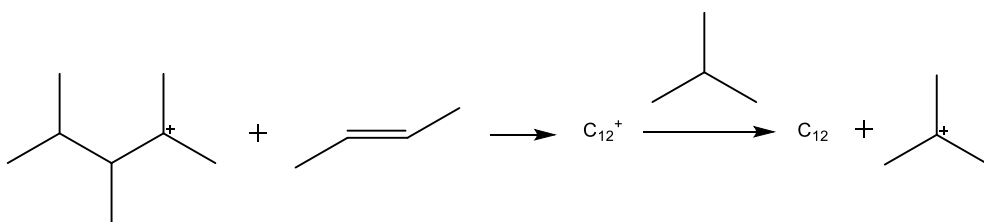
Por esta razão, qualquer perturbação no processo de transferência de hidrogénio das moléculas de isobutano, tem como principal consequência a desativação do catalisador para alquilação [8].

2.2.5 Principais reações secundárias

Infelizmente, as reações referidas anteriormente não são as únicas que podem ocorrer no processo de alquilação. Existem diversas reações secundárias que geralmente reduzem a qualidade do alquilado. Entre estas reações destacam-se principalmente as reações de oligomerização e polimerização, *cracking*, desproporcionamento e auto-alquilação.

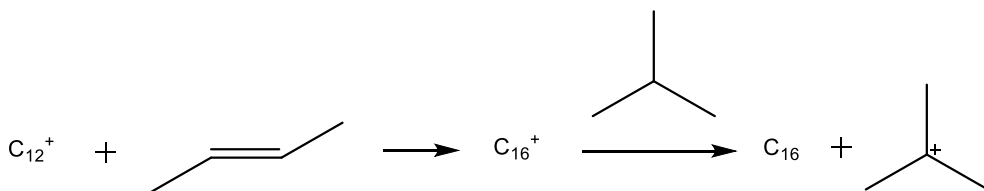
2.2.5.1 Oligomerização e *cracking*

A oligomerização resulta da adição de uma segunda olefina ao carbocatião formado após a adição do carbocatião a uma primeira olefina (Capítulo 2.2.2), como está representado na Equação 11.



Equação 11

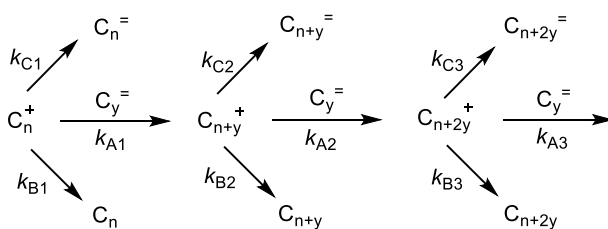
O carbocatião C_{12}^+ pode reagir novamente com outra olefina e formar uma parafina ramificada ainda maior (Equação 12).



Equação 12

As reações de oligomerização e também as de *cracking* são responsáveis pela formação de hidrocarbonetos mais pesados e mais leves, mas de igual forma também responsáveis pela formação de alguns compostos C_8 produzidos durante a alquilação. A Equação 13 representa um esquema geral das reações de oligomerização (adaptado de [65]). Neste esquema, k_A , k_B e k_C correspondem às

constantes de velocidade de, respetivamente, adição de olefinas, transferência de hidrogénio e desprotonação. A razão entre as velocidades de transferência de hidrogénio e as velocidades de adição e desprotonação das olefinas, $r_B/(r_A+r_C)$, é um dos principais parâmetros que determina o tempo de vida útil de um catalisador em determinadas condições de reação.



Equação 13

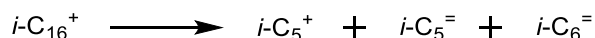
C_n^+ diz respeito a qualquer carbocatião presente no meio reacional, proveniente duma reação de alquilação ou de qualquer outra fonte (como por exemplo reações de *cracking* – Equações 14, 15 e 16), que pode dar origem a reações de oligomerização, alquilação ou desprotonação. $C_y^=$ refere-se a qualquer olefina presente no meio reacional proveniente da alimentação ou resultante de reações de *cracking* ou desprotonação.



Equação 14



Equação 15



Equação 16

Alguns catiões *t*-butil podem ser formados pelas vias indicadas nas equações acima, mas também alguns trimetilpentanos e dimetilhexanos se formam deste modo, após

a saturação das iso-olefinas produzidas nas reações de *cracking* e após transferência de hidrogénio para os carbocátions C_8^+ , respetivamente [1].

A distribuição global dos produtos na alquilação de isobutano/buteno é regulada pelas velocidades relativas das reações de adição de olefinas e transferência de hidrogénio, sendo que a última é mais difícil de ocorrer do que a primeira. A adsorção preferencial das olefinas em detrimento das parafinas na superfície dos catalisadores sólidos, bem como o efeito da concentração de cada uma no interior dos poros do catalisador, favorece a oligomerização em relação à transferência de hidrogénio. Com razões parafina/olefina baixas no interior do catalisador, as olefinas sofrem oligomerização antes de entrarem num processo de transferência de hidrogénio.

Esta etapa é fundamental num sistema de alquilação com um catalisador sólido, pois a polimerização das olefinas leva ao bloqueio dos centros ácidos e consequente desativação do catalisador [65, 66].

2.2.5.2 Reações de desproporcionação

Numa reação de desproporcionação ocorre a recombinação de duas moléculas de alquilado em duas isoparafinas com menor e maior peso molecular que as iniciais (Equação 17).



Equação 17

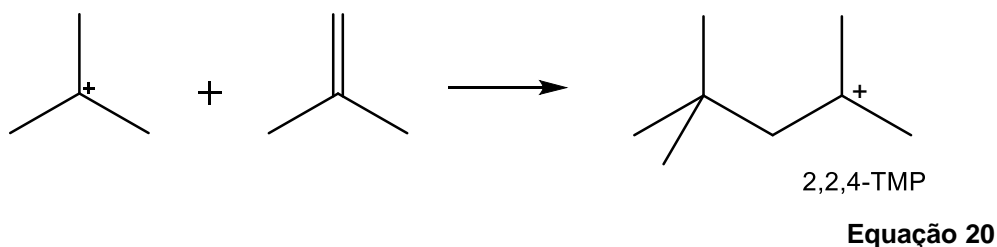
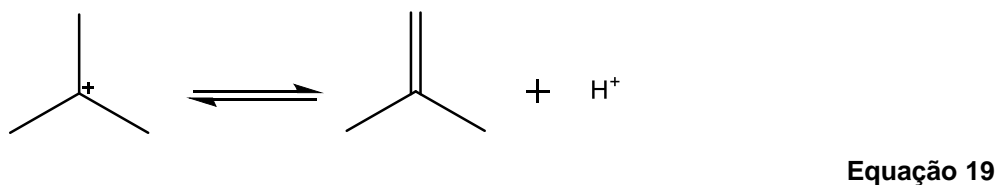
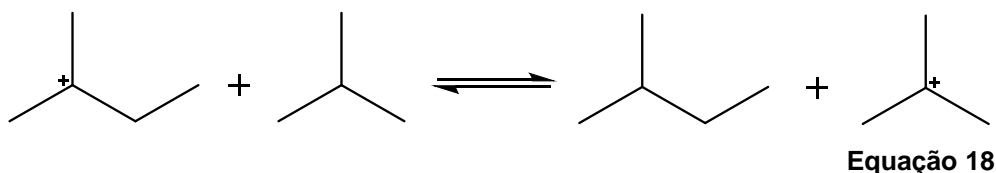
O resultado de alguns estudos indica que a desproporcionação ocorre nas isoparafinas em contacto com ácido e na ausência de olefinas. Sendo que algumas isoparafinas aparentam ser mais propícias a esse fenómeno de que outras [1, 11].

2.2.5.3 Auto-alquilação

A auto-alquilação é uma reação em que a alquilação de isobutano, com outro tipo de olefinas para além de buteno, origina trimetilpentanos e uma parafina saturada com o mesmo número de carbonos que a olefina. A importância deste mecanismo depende do tipo de ácido utilizado, do tipo de olefina e da temperatura da reação. A

atividade para a auto-alquilação aumenta com o peso molecular e nível de ramificação das olefinas na alimentação.

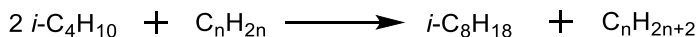
O esquema de reações abaixo exemplifica o processo de auto alquilação para o penteno, que após a adição de um protão forma um carbocatião secundário, isomerizando de seguida a um carbocatião terciário. Este último reage com uma molécula de isobutano da alimentação, dando origem a um carbocatião *t*-butil e a uma parafina com o mesmo número de carbonos da olefina, neste caso isopentano (Equação 18).



Num sistema que utilize zeólito como catalisador, a etapa crucial na auto-alquilação é a decomposição dum grupo butoxi num centro ácido de Brönsted livre e isobuteno (transferência de protão do carbocatião *t*-butil para o zeólito) - Equação 19.

A molécula de isobuteno formada reage com outro carbocatião *t*-butil formando um catião iso-octil (Equação 20). Ao mesmo tempo, uma olefina da alimentação repete o passo de iniciação originando um catião alquilo secundário, que após transferência de hidrogénio dá origem a outro carbocatião *t*-butil e a um n-alcano.

A reação global de auto alquilação para uma olefina linear C_nH_{2n} na alimentação pode-se escrever da seguinte forma:



Equação 21

Nesta reação são consumidas duas moléculas de isobutano, formando-se uma parafina saturada com o mesmo número de carbonos que a olefina inicial. Com propeno, n-buteno e n-penteno, os alcanos formados são, respetivamente, propano, n-butano e n-pentano (e também isopentano). A produção de elevados teores de parafinas lineares de baixo peso molecular torna-se uma desvantagem para esta reação, uma vez que leva a um consumo elevado de isobutano cujo fornecimento é limitado, originando de igual forma um elevado teor de parafinas lineares no alquilado, reduzindo ainda a sua qualidade e o rendimento em relação ao consumo de isobutano e olefinas [11].

2.2.6 Resumo das principais reações no processo de alquilação

Na Figura 2.1 encontra-se representado um esquema que resume as principais reações que ocorrem durante a alquilação. As reações de dimerização e a oligomerização têm mais importância em catalisadores sólidos com centros ácidos fracos ou nos catalisadores ácidos líquidos muito diluídos. A transferência de hidrogénio por parte de um conjunto de polímeros tem maior relevância para o ácido sulfúrico, sendo a auto alquilação mais proeminente com ácido fluorídrico.

A alquilação cíclica sem transferência de hidrogénio (alquilação múltipla) e o ciclo de dimerização sem transferência de protão (oligomerização) leva à formação de compostos pesados, que podem sofrer ainda reações de *cracking*, transferência de protão ou hidrogénio, e ciclização. Enquanto os catalisadores apresentarem atividade para a transferência de hidrogénio suficiente, todos os alcenos irão reagir, e apenas os produtos saturados deixarão o ciclo de reações [11].

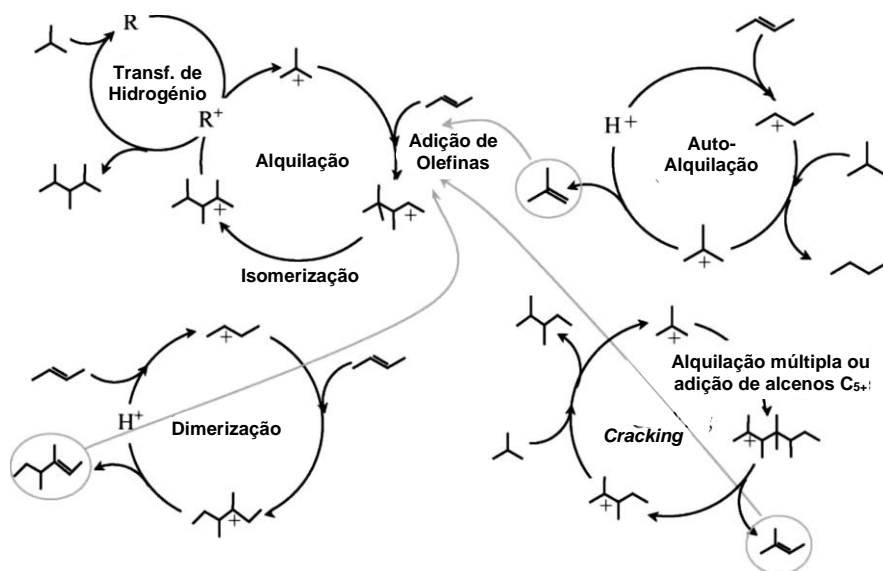


Figura 2.1 Resumo das principais reações na alquilação (adaptado de [11])

2.3 Influência das condições operatórias na alquilação

Tomando em consideração a complexidade de reações possíveis num processo de alquilação, para se obter um desempenho ótimo no processo é necessário escolher as condições de reação apropriadas. Os parâmetros mais importantes são a temperatura da reação, a razão isobutano/olefinas, a velocidade espacial das olefinas, a composição da alimentação e o tipo do reator.

Qualquer alteração a estes parâmetros tem efeitos semelhantes independentemente do catalisador. No entanto, a sensibilidade às alterações varia de catalisador para catalisador [11].

Na Tabela 2.2 estão resumidos os parâmetros mais importantes no processo industrial de alquilação para diferentes catalisadores ácidos (líquidos e sólidos).

Os catalisadores zeolíticos podem operar a um nível equivalente (ou superior) de severidade (no que diz respeito à razão I/O da alimentação e à velocidade espacial das olefinas) ao aplicado com catalisadores ácidos líquidos. As produtividades destes catalisadores sólidos são muito semelhantes às verificadas com H_2SO_4 [11].

Tabela 2.2 Valores típicos dos parâmetros mais importantes na alquilação [11]

	Catalisador		
	HF	H ₂ SO ₄	Zeólitos ⁸
Temperatura da Reação (°C)	14 - 40	4 – 18	50 - 100
Razão alcanos/alcenos na alimentação (mol/mol)	11 - 14	7 - 10	6 – 15
Velocidade espacial da olefina (kg _{olefina} /kg _{ácido} h)	0.1 – 0.6	0.03 – 0.2	0.2 – 1.0
Força do ácido no efluente (%m/m)	83 - 92	89 - 93	-
Volume de ácido por reação (%vol.)	25 - 80	40 - 60	20 – 30
Rendimento do catalisador (kg _{alquilado} /kg _{ácido})	1000 - 2500	6 - 18	4 – 10

2.3.1 Influência do catalisador ácido e a sua composição

O tipo de catalisador utilizado tem uma grande influência na alquilação. Relativamente aos catalisadores ácidos líquidos, os processos que utilizam H₂SO₄ levam a uma distribuição de produtos diferente da que se obtém nos processos com HF. Para além disso, a escolha do ácido (HF ou H₂SO₄) influencia o excesso necessário do mesmo devido à formação dos ésteres [67]. Na ausência de ácido livre os ésteres formados pelo catalisador e as olefinas são relativamente estáveis, pelo que é necessário haver um excesso de ácido para que esse estado de transição seja ultrapassado [68].

Nas unidades de alquilação com ácido sulfúrico, a concentração do ácido é mantida em cerca de 90% por adição de ácido fresco com 98-100% de pureza. Com concentrações superiores a 99% ocorrem reações entre SO₃ e isobutano, e abaixo de 85-88% a atividade do catalisador diminui substancialmente, uma vez que a acidez é muito fraca para dar início à alquilação, promovendo-se as reações de oligomerização [1].

⁸ Uma vez que os zeólitos não são usados industrialmente como catalisador no processo, os valores apresentados referem-se a dados obtidos num reator *slurry* à escala laboratorial e piloto por Feller *et al.* [11] A. Feller, J. A. Lercher, C. G. Bruce, and K. Helmut, "Chemistry and Technology of Isobutane/Alkene Alkylation Catalyzed by Liquid and Solid Acids", in *Advances in Catalysis*, vol. 48, ed, Academic Press, 2004, pp. 229-295.

A concentração e a viscosidade do ácido, bem como a solubilidade do isobutano no ácido são outras das principais propriedades que influenciam a qualidade do alquilado. Para o H_2SO_4 , atinge-se um alquilado de máxima qualidade (elevado teor em isômeros TMP e elevado IO) num ácido com concentração entre 95 e 97% [1].

Os efeitos relacionados com a força do ácido e a composição de ácido fluorídrico na qualidade do alquilado são relativamente semelhantes aos verificados com ácido sulfúrico. Porém, a presença de água promove uma desativação mais rápida no HF que no H_2SO_4 . Por esta razão, nos processos com ácido fluorídrico, a carga de alimentação necessita de ser desidratada antes de entrar no reator.

Uma comparação entre os processos com ácidos líquidos não é fácil uma vez o ácido sulfúrico é geralmente regenerado fora da unidade. No entanto, é um facto que a diluição do ácido nos processos com HF é maior que nos processos com H_2SO_4 devido às temperaturas mais elevadas e à elevada solubilidade dos hidrocarbonetos na fase ácida [1].

Para os catalisadores sólidos, quando se trabalha em fase gasosa, a razão isobutano/olefina é menor dentro das cavidades dos catalisadores sólidos relativamente à razão verificada no exterior (razão da alimentação), tal como referido no Capítulo 2.2. Isto acontece devido à preferência das olefinas para adsorver no interior dos poros dos catalisadores.

Em fase líquida acontece o mesmo fenómeno, no entanto a diferença entre a razão I/O no seio da fase e nos poros é menor. Como consequência há uma maior facilidade para a ocorrência de reações de oligomerização independentemente do estado físico dos reagentes, havendo formação de hidrocarbonetos pesados (C_{12} , C_{16} , etc.) e consequentemente reações de *cracking* (Capítulo 2.2.5.1), formando-se hidrocarbonetos mais leves (C_5 , C_6 e C_7) [66]. Porém, devido às diferenças na razão I/O entre o interior dos poros e o exterior dos catalisadores, a ocorrência destas reações secundárias é mais propícia no estado gasoso.

A solução passará por facilitar o acesso do isobutano às cavidades do catalisador, de modo a manter constante a razão I/O, permitindo desta forma trabalhar em fase gasosa. Em teoria, tal será possível utilizando catalisadores com mesoporosidade em detrimento dos que têm na microporosidade a sua principal característica.

2.3.2 Temperatura da reação

A composição dos produtos é extremamente afetada pela temperatura da reação. Esta afeta tanto a química da alquilação através das energias de ativação de cada passo da reação, como a solubilidade, adsorção e a difusão dos produtos e reagentes [11]. Um aumento da temperatura geralmente resulta numa maior importância de reações de oligomerização e de *cracking*. De uma forma geral, uma redução de cerca de 11°C na temperatura da reação resulta num aumento da qualidade do alquilado em cerca de 1 unidade no RON [1].

Quando é utilizado H_2SO_4 como catalisador o processo decorre numa gama de temperaturas entre 4 °C e 18 °C, pois a temperaturas mais elevadas ocorrem reações de oxidação e há um aumento do consumo de ácido. Sendo a viscosidade do ácido afetada pela temperatura, a temperaturas mais baixas há um aumento da viscosidade, juntamente com uma diminuição da solubilidade dos hidrocarbonetos na fase ácida, pelo que o rendimento é maior nestas condições [1, 11].

Estas temperaturas relativamente baixas utilizadas no processo com H_2SO_4 têm um reflexo significativo nos custos de refrigeração. Em contraste, os processos que utilizam HF como catalisador podem operar numa gama de temperaturas entre 14 °C e 40 °C devido à baixa viscosidade do HF e à elevada solubilidade de isobutano no ácido, pelo que é possível usar água como refrigerante e assim diminuir os custos de refrigeração [1].

2.3.3 Razão isobutano/olefina e OSV (velocidade espacial da olefina)

A razão I/O é um dos parâmetros mais importantes no processo de alquilação, uma vez que permite controlar tanto o consumo de ácido como o rendimento e a qualidade do alquilado. As velocidades das reações são influenciadas pelas concentrações de reagentes e pela temperatura da reação. Porém, o parâmetro que determina uma elevada qualidade de alquilado e um baixo consumo de ácido é a razão entre as velocidades das reações de transferência de hidrogénio e das reações de oligomerização, diretamente ligadas ao teor em isobutano e olefinas, respetivamente. Assim, a razão I/O deverá ser o mais alta possível, pois aumentando a concentração de isobutano há uma minimização das reações indesejadas devido à maior probabilidade de uma olefina reagir com uma molécula de isobutano do que polimerizar com outra olefina, através de uma transferência de hidrogénio, resultando num produto principal [1, 11]. A utilização de uma razão I/O elevada deve-

se também à elevada solubilidade das olefinas no ácido e à fraca solubilidade do isobutano na fase catalítica [69]. Desta forma a concentração de isobutano no ácido aumenta. A razão I/O define a concentração de isobutano no reator e, consequentemente, a taxa de transferência de hidrogénio.

Um aumento da razão I/O resulta num maior rendimento e melhor qualidade de alquilado, reduzindo o consumo de ácido. Por outro lado, com razões I/O elevadas, é necessário haver uma maior recuperação de isobutano, resultando em maiores custos de separação. É, por este motivo, necessário haver uma otimização económica do processo. Nas unidades que utilizam ácido sulfúrico como catalisador, geralmente usam-se razões I/O entre 5:1 a 7:1, sendo que nas unidades com HF se pode operar até razões de 15:1. No entanto, como referido anteriormente, uma maior razão I/O resulta numa maior quantidade de isobutano que tem de ser reciclado ao processo, havendo maiores custos operatórios, sendo compensados com uma maior qualidade de alquilado.

A razão entre as velocidades de transferência de hidrogénio e as reações de oligomerização é influenciada, para além da razão I/O na alimentação, pela velocidade espacial das olefinas (OSV⁹). A OSV está diretamente ligada com a taxa de produção de alquilado, portanto uma maior OSV seria economicamente mais favorável, porém está limitada pelo elevado consumo de ácido resultante, pela diminuição do índice de octano e pela formação de produtos pesados [11]. De modo a obter uma concentração baixa de olefinas no ácido e assim evitar reações de oligomerização e aumentar o índice de octano, deve ser usada uma OSV baixa para além de uma razão I/O adequada.

2.3.4 Composição de olefinas na alimentação

O tipo de olefinas utilizado, dependendo do tipo de catalisador, tem influência na qualidade do alquilado e no consumo de ácido. Num processo que utilize ácido sulfúrico como catalisador, o alquilado obtido a partir de 1-buteno e 2-buteno é de qualidade ligeiramente melhor que o obtido a partir de isobuteno [11]. O consumo de ácido fluorídrico é independente do tipo de olefina utilizado. No entanto, o rendimento e a composição dos produtos são afetados pela natureza das olefinas. A qualidade do alquilado produzido a partir de 1-buteno é inferior ao produzido por 2-buteno uma vez que a atividade para a isomerização de 1-buteno é mais baixa em HF. O elevado

⁹ OSV = caudal volumétrico de olefina/volume do reator (h^{-1})

teor de isômeros TMP verificado num processo com ácido fluorídrico (Tabela 2.3) deve-se à elevada atividade para a “auto alquilação” neste ácido.

Tabela 2.3 Composição dos produtos de alquilação de isobutano com diferentes olefinas numa unidade piloto de alquilação com HF [1]

Tipo de Olefina	Propeno	1-Buteno	2-Buteno	Mistura (C ₃ =, C ₄ =, C ₅ =)
Composição do Alquilado (%m/m)				
Isopentano	4.8	2.7	2.2	3.7
i-C ₆	3.9	1.7	1.8	2.9
i-C ₇	45.8	2.7	2.8	25.5
2,2,4-TMP	21.7	39.7	49.0	35.6
Outros TMP's	8.8	25.9	32.2	18.6
DMH's	3.5	20	9.2	7.2
C ₉ +	11.5	7.3	2.8	6.5
RON	90.6	94	>97	93

A presença de impurezas na alimentação leva a uma perda na qualidade do alquilado e a um aumento do consumo de ácido [1]. A presença de parafinas lineares reduz a concentração efetiva de isobutano e as diolefinas levam a um alquilado de baixa qualidade e também a um aumento do consumo de ácido.

2.3.5 Qualidade da mistura

Nos processos de alquilação com catalisadores ácidos líquidos, o isobutano é extremamente insolúvel no ácido, pelo que tem de ser disperso na fase ácida sob a forma de gotas. A reação de alquilação ocorre, portanto, na interface líquido-líquido. A área interfacial entre os hidrocarbonetos e o ácido tem reflexo no rendimento e na qualidade do alquilado, sendo o tamanho desta área interfacial dependente do grau de agitação, da temperatura, da razão ácido/hidrocarbonetos e também do *design* e do funcionamento do reator [70]. A elevada viscosidade, a tensão superficial, a densidade do ácido sulfúrico bem como a baixa solubilidade do isobutano no ácido, implica que a mistura entre os hidrocarbonetos e o ácido seja muito mais intensa nos processos com este ácido, do que com HF. Com o aumento da agitação, formam-se gotas de hidrocarbonetos cada vez menores, dispersas na fase ácida como uma

emulsão, havendo aumento da área interfacial [1]. No caso de haver mistura incompleta, a concentração de olefinas será maior em certas zonas do reator, o que conseqüentemente leva a elevadas velocidades de reações de oligomerização e a um elevado consumo de ácido, ao contrário do que aconteceria caso a mistura fosse perfeita [11].

2.4 Processos comerciais de alquilação com catalisadores líquidos

Nesta Secção serão descritos com algum detalhe os processos atualmente implementados nas refinarias, comparando-se as vantagens e desvantagens dos mesmos. No final dos anos 30, quando o processo de alquilação foi desenvolvido, era utilizado como catalisador Al_2Cl_3 . Porém, chegou-se à conclusão que também ocorria alquilação de isoparafinas com olefinas à temperatura ambiente, na presença de um excesso de ácido sulfúrico concentrado. Desde então, vários processos e catalisadores foram investigados, no entanto, devido a questões económicas, apenas os processos com ácido sulfúrico e ácido fluorídrico foram extensamente aplicados comercialmente para alquilação de isobutano com olefinas $\text{C}_3\text{-C}_5$ [1, 71]. Foram desenvolvidos cinco processos utilizando estes dois tipos de ácido. Os processos com H_2SO_4 foram desenvolvidos pela STRATCO (que foi adquirida pela DuPont Co., há alguns anos atrás), pela Exxon-Mobil e pela M.W. Kellogg Co., sendo os reatores destes dois últimos processos muito semelhantes. A Phillips Petroleum (atualmente Conoco-Phillips) e a UOP desenvolveram os processos que utilizam HF como catalisador para alquilação [43].

2.4.1 H_2SO_4 como catalisador

O processo de alquilação é exotérmico, pelo que a remoção de calor é bastante importante, principalmente nos processos com ácido sulfúrico uma vez que estes operam a temperaturas muito baixas, como referido na Secção 2.3.2. Por este motivo, as diversas configurações dos processos de alquilação com H_2SO_4 diferem principalmente no método de refrigeração aplicado. Existem três tipos de configurações industriais de unidades de alquilação que utilizam H_2SO_4 como catalisador, no entanto, a que é maioritariamente utilizada (por mais de 60% das refinarias em todo o mundo) designa-se por Refrigeração de Efluente [1]. Na Figura 2.2 encontra-se representado um diagrama de blocos do processo de alquilação com refrigeração do efluente da STRATCO Inc. [72].

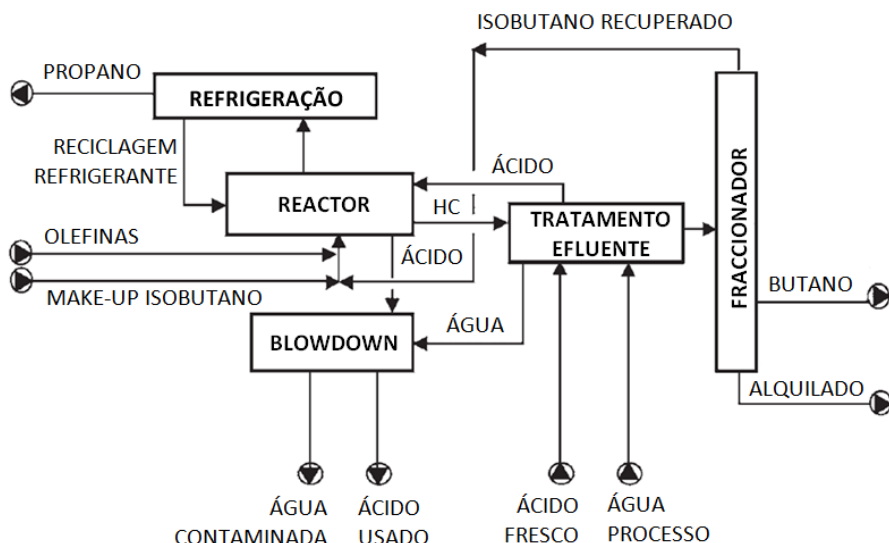


Figura 2.2 Diagrama de blocos do processo da STRATCO Inc. [72]

Este diagrama pode ser dividido em diversas zonas [72, 73]:

- Zona de Reação: Onde ocorre a alquilação das olefinas e do isobutano na presença de ácido sulfúrico.
- Zona de Refrigeração: O calor de reação é removido e os hidrocarbonetos mais leves são retirados da unidade.
- Zona de Tratamento do Efluente: Ácidos livres, sulfatos de alquilo e de dialquilo são removidos da corrente de efluente de modo a evitar corrosão e *fouling* na instalação.
- Zona de Fracionamento: O isobutano é recuperado para ser reciclado à zona de reação, sendo os restantes hidrocarbonetos fracionados nos produtos desejados.
- Zona de Blowdown: Nesta zona, o ácido usado é desgaseificado, o pH das águas residuais é ajustado e as correntes de purga do ácido são neutralizadas antes de serem enviadas para resíduo.

No processo desenvolvido pela STRATCO Inc. a reação ocorre num tanque ou contactor horizontal (caixa e tubos) com uma turbina numa das extremidades e um feixe de tubos na outra. Os tempos de permanência no reator são na ordem dos 10 segundos [1]. Na Figura 2.3 está representado esquematicamente um contactor utilizado no processo de alquilação com H_2SO_4 . A mistura de isobutano e olefinas é introduzida juntamente com o ácido junto à turbina, formando uma emulsão. Esta

emulsão mantém-se em circulação no interior da caixa do contactor para que seja removido o calor libertado pela reação (e também o calor fornecido pela turbina) através dos tubos do contactor, onde circula o fluido refrigerante [1, 72, 73].

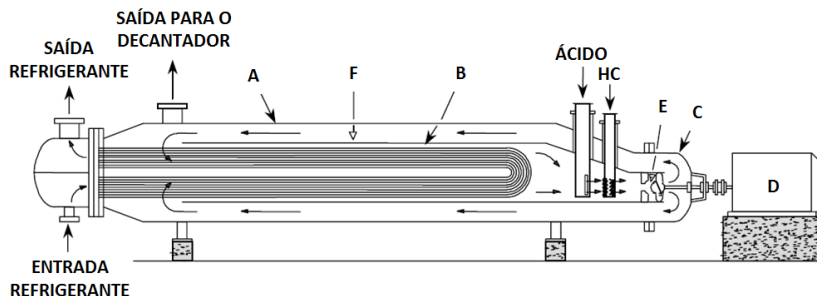


Figura 2.3 Contactor de Alquilação horizontal usado no processo com refrigeração de efluente. A – caixa do contactor; B – feixe de tubos; C – cabeça hidráulica; D – motor; E – turbina; F – tubo de circulação (adaptado de [72])

O ácido sulfúrico presente na zona de reação, uma vez que funciona como catalisador da reação, deveria teoricamente manter-se inalterado. No entanto, o ácido vai-se diluindo devido às reações secundárias que ocorrem e aos contaminantes presentes na alimentação. Para que seja mantida constante a força do ácido, é continuamente introduzido um *make-up* de ácido fresco, sendo retirada uma quantidade idêntica de ácido usado [72].

O efluente do reator segue para um decantador (tratamento de efluente) onde os hidrocarbonetos são separados do ácido, sendo este último reciclado ao reator. Os hidrocarbonetos são lavados com NaOH e enviados para uma coluna de fracionamento. O alquilado produzido pode ser enviado diretamente para *blending* de gasolinas ou pode ser reprocessado para a produção de *jet-fuel*; o isobutano é reciclado ao processo de alquilação [74].

Os processos com ácido sulfúrico têm usualmente um elevado consumo de catalisador que pode ser entre 70 a 100 kg de ácido por tonelada de alquilado produzido. O ácido sulfúrico usado contém hidrocarbonetos betuminosos (aproximadamente 7 %m/m) e água, podendo ser regenerado normalmente através da queima a cerca de 1000°C na qual há a conversão do ácido a SO₂. O SO₂ limpo é oxidado a SO₃ num catalisador de V₂O₅ e subsequentemente absorvido em H₂SO₄.

Estima-se que o custo que envolve a regeneração do ácido seja cerca de duas a três vezes superior ao preço de mercado do ácido sulfúrico, sendo este o principal motivo pelo qual a utilização de H_2SO_4 como catalisador na alquilação se torna bastante dispendiosa [44].

2.4.2 HF como catalisador

As unidades de alquilação que utilizam ácido fluorídrico como catalisador, apesar de apresentarem muitas semelhanças em relação aos processos com ácido sulfúrico (tais como o arrefecimento, a separação do catalisador e o fracionamento da mistura dos produtos), distinguem-se dos processos com H_2SO_4 em dois aspetos principais:

- Nos processos com HF a temperatura no reator é superior, evitando-se assim o sistema complexo de arrefecimento existente nos processos com H_2SO_4 ;
- A mistura de produtos provenientes do decantador contém um teor considerável de HF devido à elevada volatilidade do ácido, por este motivo uma pequena porção do produto necessita ser neutralizada.

Como referido anteriormente, os processos atualmente utilizados na indústria são os processos desenvolvidos pela Phillips (atualmente Conoco-Phillips) – utilizado na Refinaria de Sines – e pela UOP. Na Figura 2.4 está representado um *flowsheet* do processo da UOP. As olefinas são alimentadas ao reator (A) através de diversos andares. O ácido (fresco e reciclado) é introduzido pela base do reator, sendo o calor da reação removido através da refrigeração com água.

O efluente do reator segue para o decantador (B) onde há uma separação inicial do HF, regressando de seguida ao reator. Os hidrocarbonetos provenientes do reator, que contém HF dissolvido, seguem do decantador para um *stripper* de isobutano (D), sendo o isobutano também alimentado a este *stripper*, recolhendo-se o alquilado na base da coluna, neutralizado posteriormente com KOH (G).

No topo do *stripper* de isobutano, segue para outro *stripper* (E) uma corrente que contém maioritariamente isobutano, propano e HF, de modo a recuperar o restante ácido, seguindo-se uma série de tratamentos para neutralização e recuperação do propano (F e G) [1, 2, 11, 43, 75].

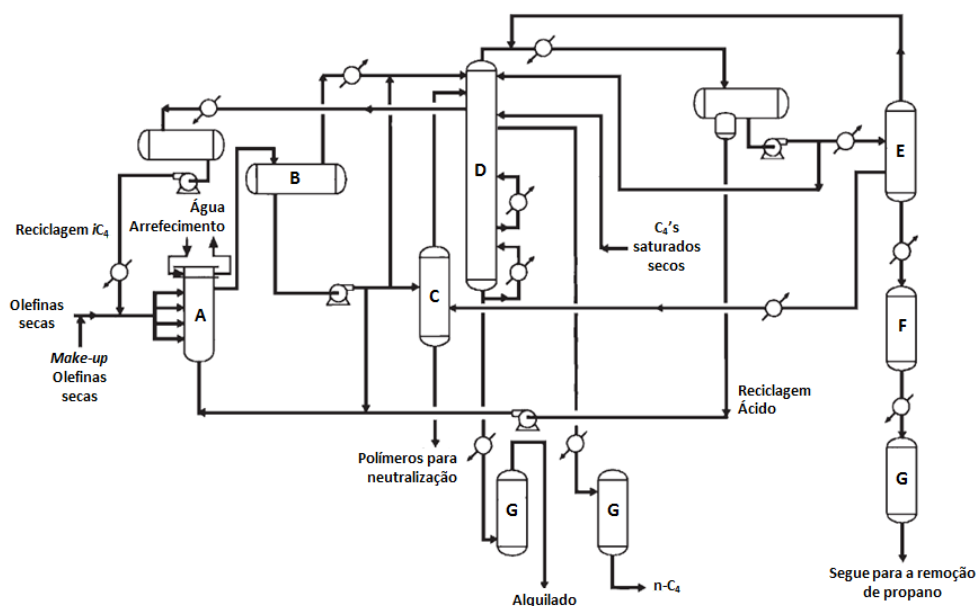


Figura 2.4 Diagrama de blocos do processo de alquilação de isobutano e olefinas com HF da UOP. A – Reator; B – Decantador; C – Regenerador de ácido; D – Desisobutanizador (*Isostripper*); E – Stripper HF; F – Tratamento com Alumina; G – Tratamento com KOH (adaptado de [75])

É um facto que o ácido fluorídrico é um excelente catalisador para a reação de alquilação e com um preço bastante competitivo, porém é extremamente perigoso. Por esse motivo têm havido algumas tentativas de melhorar este processo quanto à sua segurança. A UOP, numa *joint venture* com a ChevronTexaco, desenvolveu uma tecnologia que utiliza aditivos à base de sais de HF com aminas (Alkad™), que diminuem a volatilidade do HF e a sua tendência para formar aerossóis. Também a Phillips e a Mobil desenvolveram uma tecnologia à base de aditivos, denominada de ReVAP.

Estas tecnologias permitem uma redução de cerca de 65% - 80% de aerossóis de HF. No entanto, são necessárias colunas de separação adicionais ao processo, o que resulta num significativo aumento dos custos operatórios associados [7, 11].

2.4.3 Comparação entre os processos com H_2SO_4 e HF

Da comparação entre os dois processos de alquilação com ácidos líquidos resulta um importante facto, nenhum dos dois apresenta uma vantagem absoluta sobre o outro. Devido às diferenças muito específicas no custo das utilidades, na carga e na

qualidade dos produtos, na proximidade às unidades de regeneração dos ácidos, entre outros, é necessário comparar os dois processos através de diversos critérios de avaliação. De seguida apresentam-se algumas considerações relativamente ao tipo de olefinas na alimentação, à segurança e fatores ambientais, aos custos operatórios, aos custos de investimento e à manutenção.

2.4.3.1 Tipo de olefinas na alimentação

Inicialmente, apenas os butenos provenientes da unidade de FCC eram utilizados na alimentação à unidade de alquilação. Atualmente, as unidades de alquilação utilizam uma vasta gama de olefinas leves incluindo propenos, butenos e pentenos [1, 76, 77]. Logicamente, e como já referido na Secção 2.3.4, a composição do alquilado e a sua qualidade difere consoante o tipo de olefina utilizado e o catalisador, como mostra a Tabela 2.4.

Tabela 2.4 Índice de Octano do Alquilado produzido a partir de diversas olefinas utilizando HF ou H₂SO₄ como catalisador [74]

	HF		H ₂ SO ₄	
	RON	MON	RON	MON
Propeno	91 – 93	89 – 91	91 – 92	90 – 92
1-Buteno	90 – 91	88 – 89	97 – 98	93 – 94
2-Buteno	96 – 97	92 – 93	97 – 98	93 – 94
Isobuteno	94 – 95	91 – 92	94 – 95	92 – 93
Pentenos	90 – 92	88 – 89	89 – 92	88 – 90

2.4.3.2 Segurança e fatores ambientais

A segurança e os fatores ambientais são extremamente importantes na escolha da tecnologia de alquilação com catalisadores ácidos líquidos.

Uma das maiores preocupações nestes processos está relacionada com o grande volume de GPL presente nas unidades, porém tanto um como o outro processo apresentam volumes semelhantes de GPL. Portanto, nenhum dos dois catalisadores se revela mais vantajoso em relação ao outro relativamente a este aspeto.

Tanto o HF como o H_2SO_4 são ácidos bastante perigosos, no entanto, o HF é consideravelmente mais perigoso. As queimaduras provocadas por HF são bastante mais graves uma vez que o íão F^- consegue penetrar a pele e destruir camadas profundas de tecido. Caso não seja tratado, pode atingir o osso. Para além disso, a inalação de vapores de HF pode causar edemas pulmonares e, em casos mais graves, a morte [74, 78].

Devido aos elevados riscos numa instalação com HF, muitas refinarias implementaram um sistema de deteção e mitigação de fugas com água, com o intuito de remover o HF que possa vaporizar na eventualidade de ocorrer uma libertação de ácido. Utilizando razões de água/HF de 40:1 é possível remover cerca de 90% do HF libertado. No entanto, estes sistemas são extremamente dispendiosos e podem tornar-se inoperacionais.

Para além disso, ainda não existem dados concretos em relação ao HF que não é removido pelo sistema de mitigação, uma vez que as maiores (mas raras) fugas de HF que já ocorreram na indústria originaram sempre um incêndio o que levou à dissipação das nuvens de HF formadas. Após os incidentes com HF ocorridos na década de 80, a maioria das refinarias viu-se obrigada a fazer uma Análise Quantitativa de Riscos de modo a identificar os riscos associados às unidades de alquilação com HF. Alguns estudos provaram que apesar de haver formação de aerossóis de H_2SO_4 , estes nunca se formam nas condições a que operam as unidades de alquilação com este ácido (nomeadamente no processo da STRATCO Inc.) [1, 78].

2.4.3.3 Custos operatórios

Nas unidades de alquilação com H_2SO_4 como catalisador, os custos operatórios distribuem-se igualmente entre vapor, consumo energético e custo do ácido. Nos processos com HF, esses custos estão maioritariamente associados ao vapor de alta pressão ou aos consumos de combustível necessário no evaporador do *isostripper*.

Os custos do catalisador são mais favoráveis nas unidades com HF, que embora seja um ácido mais dispendioso, tem um consumo muito menor e pode ser regenerado na própria unidade. O H_2SO_4 é regenerado fora da refinaria [76, 77].

2.4.3.4 Custos de investimento

Os dois tipos de processo têm custos de investimentos semelhantes, apesar das diferenças entre eles. Os processos de H_2SO_4 requerem um reator mais dispendioso e um sistema de refrigeração, no entanto, nas unidades com HF existe a necessidade de instalar secadores para a carga, unidades de tratamento do produto, equipamentos de regeneração e metal mais resistente à corrosão. Deste modo, os custos equiparam-se.

É necessário também ter em conta que estes custos não englobam os sistemas de deteção e mitigação de fugas, que são indispensáveis nos processos de alquilação com HF [76, 77].

2.4.3.5 Manutenção

A manutenção é mais dispendiosa e mais complexa numa unidade de alquilação com HF. Toda a unidade tem de ser neutralizada, quando há uma paragem, para que possa ser feita a sua manutenção. Nas unidades de H_2SO_4 , apenas o reator-decantador precisa de ser neutralizado [76, 77].

2.4.4 Processo de alquilação na refinaria de Sines (Petrogal)

A unidade de Alquilação na refinaria de Sines produz cerca de 8000 barris/dia de alquilado. A carga olefínica e parafínica (numa razão I/O de 13:1) mistura-se com o HF num *riser*, seguindo posteriormente para um decantador para a separação das fases. A reação dá-se a 30-40 °C e a uma pressão entre 5 e 6 bar.

A carga olefínica deve conter somente isómeros 2-butenos, sendo a reação mais favorável com o isómero *trans*-2-butenos, de forma a manter a qualidade de alquilado desejada. Pelo que, a montante da unidade de alquilação existe uma unidade de hidrogenação seletiva e de isomerização que transforma o 1-butenos e o butadieno em 2-butenos. A qualidade do alquilado produzido é analisada pela densidade, pelo RON e pelo MON e também através de destilação.

2.5 Desenvolvimento de catalisadores sólidos

A resolução dos problemas ecológicos associados à produção de alquilado, bem como a diminuição das despesas de manutenção dos equipamentos, são possíveis com uma mudança para catalisadores sólidos ácidos [8-10].

No final da década de 60, começaram as investigações em torno de sistemas de catalisadores sólidos para serem utilizados no processo de alquilação. A maior dificuldade para a aplicação industrial destes catalisadores é a sua rápida desativação [8].

Foram já desenvolvidos alguns sistemas, à escala piloto, que têm por base o uso de catalisadores sólidos. Em 2014, numa refinaria da Wonfull, na China, arrancará a primeira unidade de alquilação industrial a operar com catalisador sólido, utilizando o processo AlkyClean® (Capítulo 2.5.2.2) [79].

2.5.1 Desenvolvimento de catalisadores sólidos para alquilação

Na Tabela 2.5 estão identificados alguns catalisadores que foram estudados no processo de alquilação nos últimos anos. A maioria apresenta bons resultados em relação à atividade e seletividade para os isómeros de TMP, no entanto, desativam rapidamente.

Tabela 2.5 Catalisadores sólidos ácidos testados na reação de alquilação de isobutano com butilenos, reportados na literatura

Catalisador	Características	Observações	Ref.
Heteropolíácidos com estrutura Wells-Dawson suportados em sílica	WD/SiO ₂ Teor de HPA suportado na sílica varia entre 9 a 28% m/m	Catalisador com atividade para a produção de TMP, porém com baixa seletividade para os mesmos; Acidez do material aumenta com o teor em heteropolíácidos; A produção de TMP aumenta com a acidez.	[31]
HPW (ácido 12-tungstofosfórico)	Sais de Cs ⁺ , NH ₄ ⁺ e K ⁺ com diferentes estequiometrias	O sal de NH ₄ ⁺ apresenta maior atividade que os restantes para a alquilação; Devido à força dos centros de Brønsted, estes catalisadores desativam rapidamente.	[29, 32]
HPW suportado em sílica, aluminossilicato amorfo (MSA) e MCM-41 (sílica mesoporosa)	Diferentes teores de HPW suportado na sílica	Atividade, seletividade para TMP e estabilidade são máximas para 40% HPW suportado em sílica; Menor atividade para HPW/MSA; Atividade decresce com o aumento do teor em HPW suportado em MCM-41 (há bloqueio dos poros); O bloqueio dos poros pode ser diminuído e a atividade catalítica aumentada para o HPW/MCM-41 usando MCM-41 com um diâmetro de poros superior.	[30]
Zeólito Beta	Razões SiO ₂ /Al ₂ O ₃ de 25 e 75	Maior quantidade de TMP e maior atividade em transferência de hidrogênio, para o zeólito com Si/Al de 25.	[23]

Zeólito Beta <u>Modificado</u>	Zeólito BEA desaluminado com tratamento hidrotérmico e tratamento ácido	Os catalisadores desaluminados pelo tratamento ácido são mais ativos que os desaluminados hidrotérmicamente; A eliminação do Alumínio extra rede (EFAL) com hexafluorosilicato de amônio [(NH ₄) ₂ SiF ₆] reduz a atividade para a alquilação; Os EFAL melhoram a atividade do zeólito, seletividade para a alquilação e estabilidade do catalisador; Os tratamentos para obter EFAL diminuem a atividade para a alquilação e aumentam a velocidade de desativação do catalisador.	[15, 22]
H-Beta e H-USY (+ <u>fluidos supercríticos</u>)	BETA (IFP) H-USY (Union Carbide)	A estrutura do zeólito influencia o seu desempenho e desativação na alquilação de isobutano com buteno, em condições supercríticas; H-USY desativa devido à oligomerização de olefinas nas supercavidades, sendo mais rápida que H-Beta; O meio supercrítico é ineficaz na prevenção de oligomerização das olefinas.	[25]
ZSM-5	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 80	O zeólito ZSM-5 demonstrou ser inativo nas reações de transferência de hidrogênio e de alquilação.	[23]
MCM-22	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ = 15	<i>Cracking</i> inicial elevado devido aos centros ácidos fortes (Brönsted); Limitações difusionais muito fortes dentro dos poros (TMP formados no interior dos poros ficam bloqueados nos mesmos).	[12]

Zircónio sulfatado	Preparado a partir de um complexo de hidroxicarbonato de zircónio com amónia	Atividade moderada para a alquilação; Atividade para o cracking superior à do zeólito Beta e ZSM-5.	[23, 80]
H-USY	USY (CBV-500) – 3 tipos de calcinação (com e sem vapor) Remoção de EFAL com AHF	A eliminação de EFAL aumenta a velocidade de desativação do catalisador; Eliminando centros de Brönsted o catalisador fica menos ativo para a alquilação	[14, 16]
Zeólitos com diferentes aberturas de poros	USY (tamanho dos poros: 7.4 Å; supercavidades: 13 Å) Mordenite (poros 12 anéis: 6.5 x 7.0 Å; poros 8 anéis: 2.6 x 5.7 Å) Beta (poros: 7.3 x 6.5 Å e 5.6 x 5.6 Å) LTL (poros de 7.1 Å com expansões periódicas de 12.6 Å) ZSM-12 (canais de 5.6 x 6.1 Å)	Os poros dos zeólitos USY e Mordenite são rapidamente bloqueados devido à oligomerização das olefinas; As amostras desaluminadas (USY e LTL) desativam rapidamente.	[21]

Catalisadores sólidos ácidos	<p>Zeólito HY (Si/Al=5.3)</p> <p>Zeólito HL</p> <p>Zeólito HMOR (Si/Al=15)</p> <p>La-HY (permuta com La(NO₃)₃)</p> <p>Zircônio sulfatado</p>	<p>Os catalisadores com maior acidez (HY ou zircônio sulfatado) não têm atividade para a produção de TMP a baixa temperatura, devido à desativação extremamente rápida;</p> <p>Teor em coque é maior nos zeólitos permutados com La;</p> <p>Quanto maior a estabilidade do catalisador, maior o teor de coque depositado;</p> <p>Materiais com poros unidimensionais (ex.: HMOR) desativam mais rapidamente, não sendo necessário haver grande deposição de coque.</p>	[17]
Óxidos metálicos sulfatados	<p>SO₄/Fe₂O₃</p> <p>SO₄/Al₂O₃</p> <p>SO₄/TiO₂</p> <p>SO₄/SnO₂</p> <p>SO₄/ZrO₂</p>	<p>SO₄/SnO₂ com maior rendimento em TMP;</p> <p>Há perda dos sulfatos (entre 0 a 30% do teor inicial) durante a reação de alquilação. A decomposição ocorre devido à interação química entre as moléculas de buteno presentes na alimentação com as superfícies dos óxidos sulfatados;</p>	[16, 34, 81]

Resinas Nafion/Sílica	Diferentes teores em resina	<p>Quando a área superficial da resina Nafion dispersa na sílica varia, com um teor de Nafion constante, há uma maior atividade e seletividade para a alquilação, bem como uma desativação mais lenta do catalisador na amostra com menor área;</p> <p>Quando a área de superfície é elevada e a dispersão de Nafion também, existe uma maior interação entre os grupos sulfônicos do polímero e os grupos silanol da sílica, resultando numa diminuição da acidez dos grupos sulfônicos.</p>	[35-38]
Catalisadores de LaNaY modificados por cátions alcalinos e alcalinoterrosos	<p>LaMNaY</p> <p>M – Na, K, Rb, Cs / Ba, Mg, Ca, Sr</p>	<p>A força dos centros ácidos dos catalisadores LaMNaY não se altera significativamente, no entanto a sua densidade altera-se consoante o metal utilizado;</p> <p>Para catalisadores LaMNaY com densidade de centros ácidos baixa (exceto para o LaBaNaY) observa-se um elevado rendimento em produtos de alquilação e oligomerização e também um elevado teor em produtos carbonáceos depositados;</p> <p>A acumulação de produtos de oligomerização nos poros de zeólito aparenta ser o fator principal para a desativação do catalisador.</p>	[20]
PMOs (<i>Periodic Mesoporous Organosilicas</i>)	PMO funcionalizada com grupos perfluoralsulfônicos	<p>Obtém-se uma conversão do buteno elevada (10% em 20 min TOS), comparada com outros catalisadores ácidos estudados (zeólitos);</p> <p>Seletividade de TMP ronda os 80%;</p> <p>Há envenenamento com H₂O.</p>	[82]

Alumina Sulfatada	γ -alumina tratada com $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ou H_2SO_4	<p>As propriedades catalíticas de alumina sulfatada na alquilação de isobutano com buteno dependem ligeiramente do precursor sulfato e bastante da sua concentração;</p> <p>Um aumento na concentração de sulfatos reduz a atividade do catalisador.</p>	[80, 83]
-------------------	---	--	----------

2.5.2 Processos de alquilação com catalisadores sólidos

Excetuando o caso mais recente da Wonfull [79], que no entanto ainda não está operacional, não existe nenhum outro processo de alquilação com catalisador sólido implementado à escala industrial. Porém, diversas companhias estão a desenvolver processos de alquilação à escala piloto que recorrem a catalisadores sólidos, havendo já alguns processos prontos a ser licenciados. O esquema geral destes processos é baseado nos processos existentes com catalisador líquido, exceto na zona de regeneração, a qual é imprescindível para qualquer catalisador sólido.

No desenvolvimento destes processos, já foram estudados três tipos de regeneração de catalisador:

- Seguindo um conceito idêntico ao FCC, os hidrocarbonetos depositados no catalisador podem ser queimados e removidos da sua superfície. Para recorrer a este método é necessário que o catalisador seja estável a temperaturas extremamente elevadas, as quais só os zeólitos ultraestáveis (USY) conseguem suportar. Para além disso, sendo o processo de alquilação exotérmico e uma vez que tem de operar a baixas temperaturas, uma elevada quantidade de calor do processo tem de ser removida.
- Extração por solvente. Os catalisadores podem ser tratados com um solvente para remover os hidrocarbonetos depositados na superfície. O solvente mais adequado é o isobutano, que no entanto apenas permite restaurar parcialmente a atividade catalítica. Já foram efetuados testes com solventes supercríticos, mas que da mesma forma só possibilitam a recuperação parcial da atividade do catalisador [25]. A alquilação supercrítica tem baixa efetividade, o que põe em causa a possibilidade deste método de regeneração tornar o processo competitivo.
- Tratamento com hidrogénio. É o método de regeneração mais promissor e o que é utilizado nos processos desenvolvidos de “verdadeira” alquilação com catalisador sólido. Geralmente é necessário introduzir uma função hidrogenante no catalisador, como por exemplo um metal nobre (Pt). O mecanismo de regeneração depende exclusivamente da temperatura: a baixas temperaturas (<100 °C) são hidrogenadas espécies insaturadas, que bloqueiam apenas os centros ácidos e não os poros do catalisador; com temperaturas mais elevadas, ocorre o *hydrocracking* de parafinas e outros hidrocarbonetos de cadeia longa, que são demasiado volumosos para serem removidos dos poros. Os fragmentos formados neste processo facilmente desorvem dos poros do catalisador.

Apesar de o reator de leito fixo ser exaustivamente utilizado à escala laboratorial na alquilação com catalisador sólido, industrialmente não será a escolha mais adequada. De modo a atingir uma razão I/O elevada no interior, uma enorme quantidade de isobutano tem de ser reciclada ao reator. No entanto, devido à simplicidade do *design* e ao modo de operação, este tipo de reator continua a ser bastante utilizado no estudo da alquilação com catalisadores sólidos ácidos. O reator mais apropriado para este processo é um reator tipo *slurry*, com o catalisador suspenso na fase líquida. Porém este sistema também tem desvantagens, nomeadamente a complexidade associada à necessidade de manter o catalisador suspenso no líquido, e a exigência de um sistema de separação sólido/líquido. Estas desvantagens são compensadas pela melhor mistura intrínseca, que leva a uma elevada razão I/O e uniformemente distribuída, diminuindo assim o consumo de catalisador. Nos reatores de leito fixo, o leito de catalisador só pode ser regenerado como um todo, sendo necessário haver vários reatores para evitar a paragem da unidade. Isso não acontece num reator tipo *slurry*, pois é possível retirar o catalisador usado para regeneração [11].

2.5.2.1 Processo UOP Alkylene™

A UOP desenvolveu o denominado processo Alkylene™ [84, 85], que utiliza um reator tipo *riser* vertical, à semelhança do processo de *cracking* catalítico em leito fluidizado. As olefinas são pré-tratadas e misturadas com o isobutano reciclado, sendo a mistura posteriormente injetada no *riser* juntamente com catalisador regenerado. Após a reação, que ocorre no *riser*, as partículas de catalisador vão-se depositando na zona de lavagem (reativação) do reator. Os hidrocarbonetos seguem pelo topo do reator até à zona de fracionamento, onde são separados em alquilado, n-butano, isobutano e frações leves incluindo hidrogénio. O isobutano reciclado é arrefecido antes de entrar novamente no *riser*.

A zona de lavagem/reativação é composta por um leito fixo de catalisador desativado, que se vai lentamente movendo para a base do reator com uma corrente a baixa temperatura de isobutano saturada com hidrogénio. As moléculas insaturadas adsorvidas no catalisador são hidrogenadas e desorvem da superfície do mesmo. A zona de lavagem/reativação segue em direção à base do *riser*, onde o ciclo recomeça novamente. No entanto, neste ponto a reativação não está completa.

Uma pequena quantidade de catalisador é removida da zona de lavagem e segue em direção ao tanque de reativação, no qual o catalisador é regenerado (em modo

batch ou *semi-batch*) a temperatura elevada numa corrente de circulação de hidrogénio. O esquema do processo está representado na Figura 2.5.

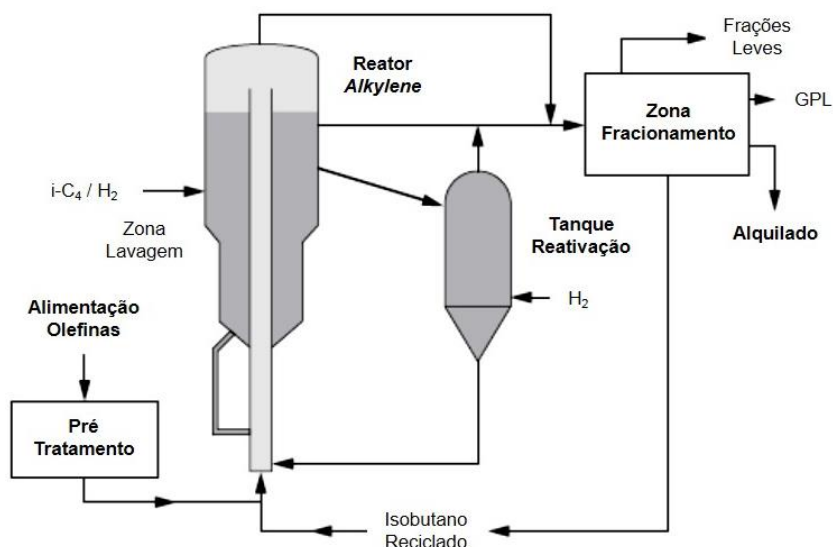


Figura 2.5 Processo Alkylene™ desenvolvido pela UOP, para alquilação de isobutano e olefinas com catalisador sólido (adaptado de [84])

A composição do catalisador, ao qual a UOP se refere como HAL-100™, não é totalmente conhecida. Em algumas patentes é referida a utilização dum catalisador de AlCl_3 suportado em alumina, modificado com catiões metal-alcalinos e com Ni, Pd ou Pt como função hidrogenante [86]. As olefinas da alimentação necessitam de ser tratadas de modo a remover as diolefinas e compostos com enxofre, oxigénio e azoto.

O processo opera numa gama de temperaturas entre 10 e 40 °C e com uma razão I/O entre 6 e 15. Não há nenhuma informação relativa à OSV. As conversões típicas das olefinas vão de 93% a 100% devido a baixo tempo de contacto no *riser*. É garantido que se obtém um RON semelhante ao obtido pela tecnologia atualmente existente nas refinarias.

2.5.2.2 Processo ABB AlkyClean®

O processo com catalisador sólido desenvolvido pela Akzo Nobel e pela ABB Lummus, AlkyClean®, após ter sido instalado como unidade de demonstração numa refinaria da Fortum, na Finlândia [87, 88], foi recentemente implementado pela primeira vez como unidade de alquilação principal numa refinaria da Wonfull, na China, [79].

Não existem muitas informações acerca do tipo de reator utilizado neste processo. No entanto, é sabido que na tecnologia AlkyClean® se utiliza um sistema de reatores em série com distribuição da alimentação de olefinas por todos os reatores, para manter uma razão I/O interna elevada. É garantido que com este tipo de reatores se consegue atingir um elevado grau de mistura evitando assim os gradientes de concentração de olefinas ao longo do reator. O sistema de múltiplos reatores permite um modo de operação contínuo, enquanto estes alternam entre reação e regeneração.

Tal como no processo Alkylene™, a regeneração é feita em duas fases. A regeneração a baixa pressão e temperatura, com o hidrogénio dissolvido em isobutano, é o método utilizado com mais frequência, bem antes do fim de vida do catalisador teoricamente esperado. Ocasionalmente, o catalisador é totalmente regenerado a 250 °C numa corrente gasosa de hidrogénio. Desta forma, o reator está a maior parte do tempo em modo regeneração do que em modo reação. Na Figura 2.6 está esquematicamente representado o processo AlkyClean®.

Relativamente ao catalisador utilizado, na patente que descreve o processo é referida a utilização de um catalisador de Pt/USY suportado em alumina, sem adição de compostos halogenados [89]. Este catalisador não é afetado pela presença de impurezas na alimentação e da composição da mesma, pelo que o pré-tratamento é mais ligeiro. O processo opera numa gama de temperaturas de 50-90 °C, havendo uma menor necessidade de arrefecimento. A razão I/O da alimentação é mantida entre 8 e 10, não havendo informação acerca da OSV. A Akzo garante que a qualidade do alquilado é idêntica ou até melhor que a do obtido através dos processos com catalisadores ácidos líquidos.

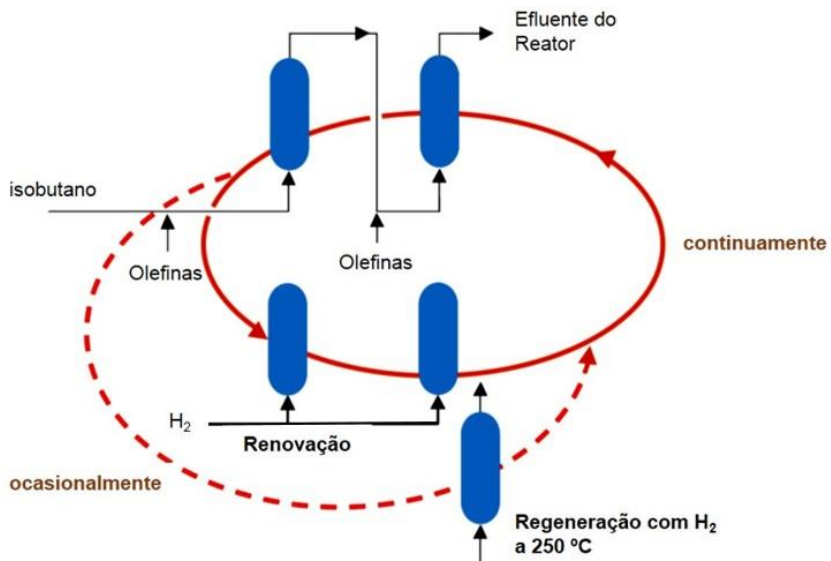


Figura 2.6 Esquema do processo de alquilação com catalisador sólido AlkyClean™, desenvolvido pela Akzo Nobel e ABB Lummus (adaptado de [87])

3 Parte Experimental

Neste Capítulo serão detalhados os procedimentos experimentais utilizados na síntese de catalisadores sólidos para alquilação de isobutano e 2-buteno. As técnicas utilizadas para a caracterização dos catalisadores sintetizados serão brevemente descritas. De igual forma, as montagens experimentais usadas nos testes catalíticos de alquilação em fase gasosa e em fase líquida serão apresentadas em detalhe.

3.1 Preparação de catalisadores

Tendo por base os catalisadores reportados na literatura já testados na alquilação de isobutano e olefinas (Secção 2.5.1), como alternativa foram sintetizados catalisadores sólidos ainda não testados, nomeadamente sílicas mesoporosas funcionalizadas com grupos sulfônicos, membranas poliméricas com grupos sulfônicos, materiais de carbono (carvão ativado e xerogéis) com grupos sulfônicos e heteropoliácidos suportados em xerogéis de carbono. Para colmatar as limitações observadas nestes materiais como catalisadores para alquilação, recorreu-se ainda a materiais já reportados na literatura como catalisadores ativos para alquilação (i.e. zeólito Y), aplicando nestes um tratamento inovador para criação de mesoporosidade (dessilicação). Assim, nesta secção serão descritos em detalhe os métodos utilizados na preparação dos catalisadores utilizados neste trabalho.

3.1.1 Sílicas mesoporosas

Em 1992, investigadores da Mobil desenvolveram materiais mesoporosos (diâmetro de poros entre 2 e 50 nm), silicatos ou aluminossilicatos, que vieram a constituir o grupo de materiais M41S [90, 91]. Estes materiais obtêm-se através de síntese hidrotérmica, recorrendo a surfactantes de cadeia longa (como por exemplo, Brometo de Hexadeciltrimetilamónio). Dependendo da fonte de silício utilizada e recorrendo a diferentes condições de síntese, obtêm-se diversos tipos de sílicas mesoporosas com estrutura unidimensional ordenada em forma hexagonal (MCM-41, *Mobil Composition of Matter* n.º 41), cúbica (MCM-48) e lamelar (MCM-50). Por apresentarem propriedades texturais muito interessantes (diâmetro de poros bem definido e áreas de superfície elevadas), outros tipos de sílicas mesoporosas com estrutura ordenada têm sido desenvolvidas e utilizadas como

catalisadores ou adsorventes, como é o caso da sílica SBA-15 (*Santa Barbara* nº 15) [92].

As sílicas mesoporosas, pelas suas interessantes propriedades (tamanho e volume de poros elevado e uma área superficial considerável, 500 – 1000 m²/g), surgem como uma boa alternativa de catalisador (ou suporte de catalisador) para a alquilação, evidenciando capacidades para adsorver moléculas volumosas, o que poderá ser uma vantagem para a desorção dos produtos de alquilação (essencialmente hidrocarbonetos C₈), reduzindo assim a tendência para a formação do coque que desativa os catalisadores sólidos na alquilação.

Na Tabela 3.1 estão listadas as sílicas mesoporosas mais comuns e os respetivos tipos de estrutura e tamanho de poros.

Tabela 3.1 Diversidade de estruturas dos vários tipos de sílicas mesoporosas mais comuns (adaptado de [92])

Nome	Surfactante	Estrutura	Tamanho Poros (nm)
MCM-41	C _n (CH ₃) ₃ N ⁺ Br ⁻ ou Cl ⁻ 8 ≤ n ≤ 20	2-D hexagonal	1.5 – 10
MCM-48	C _n (CH ₃) ₃ N ⁺ Br ⁻ ou Cl ⁻ 12 ≤ n ≤ 20	3-D cúbica	1.5 – 4.6
SBA-1	C _n (C ₂ H ₅) ₃ N ⁺ Br ⁻ ou Cl ⁻ 12 ≤ n ≤ 18	3-D cúbica	1.5 – 3.0
SBA-3	C _n (CH ₃) ₃ N ⁺ Br ⁻ ou Cl ⁻ 12 ≤ n ≤ 18	2-D hexagonal	1.5 – 3.5
SBA-15	P123 EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀	2-D hexagonal	4.0 – 15
SBA-16	F127 EO ₁₀₆ PO ₇₀ EO ₁₀₆	3-D cúbica	4.7 – 12
FDU-1	B50-6600 EO ₃₉ BO ₄₇ EO ₃₉	3-D cúbica	8.0 – 14
FDU-12	F127 EO ₁₀₆ PO ₇₀ EO ₁₀₆	3-D cúbica	6.0 – 12.5
MCF	Mistura de P123 e trimetilbenzeno	Desordenada	20 – 42
HMS	Alquilaminas (C ₈ – C ₁₈)	Desordenada	2.3 – 4.0
MSU-H	P123 EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀	2-D hexagonal	7.5 - 12

Apesar de terem uma estrutura 2-D, as sílicas MCM-41 e SBA-15 apresentam excelentes propriedades texturais, pelo que se optou por funcionalizar estes materiais com grupos ácidos de modo a testá-los na reação de alquilação de isobutano e olefinas.

3.1.1.1 Incorporação de grupos sulfónicos em sílicas mesoporosas

Uma vez que as sílicas *per si* não têm atividade para alquilação, por apenas apresentarem um carácter ácido fraco concedido pelos grupos silanol livres (Si-OH), é necessário recorrer à sua funcionalização com grupos ácidos mais fortes.

As sílicas são muito utilizadas como suporte, devido à estabilidade química da matriz inorgânica, mantendo assim as propriedades químicas das moléculas que são imobilizadas no suporte. Materiais como MCM-41 e SBA-15 têm sido bastante utilizados em catálise heterogénea como suportes de catalisadores, devido à combinação entre as áreas superficiais elevadas e ao tamanho de poros passível de ser controlado. A sua funcionalização com grupos orgânicos pode ser efetuada por ancoragem (*grafting*, pós-síntese) ou por co-condensação (síntese direta). Estas sílicas mesoporosas modificadas têm sido amplamente utilizadas como catalisadores numa vasta gama de reações [93-99].

O procedimento de funcionalização da superfície de uma sílica mesoporosa através do método **pós-síntese** baseia-se na modificação da sílica com grupos orgânicos através de reações de silanização que ocorrem entre grupos silanol isolados (Si-OH) ou geminados (Si(OH)₂) com precursores orgânicos, como o tricloro ou trialcoxi-organosilano e silaminas. Em contraste com o método pós-síntese, o método de **síntese direta** consiste na co-condensação dos precursores de silano e organosilano na presença do agente estruturante (*template*) e da fonte de silício para a síntese da sílica [92].

Na Figura 3.1 encontra-se esquematizado o mecanismo da síntese de uma sílica mesoporosa (SBA-15 e MCM-41) e da incorporação dos grupos funcionais, neste caso ácidos sulfónicos, através dos métodos de ancoragem e co-condensação.

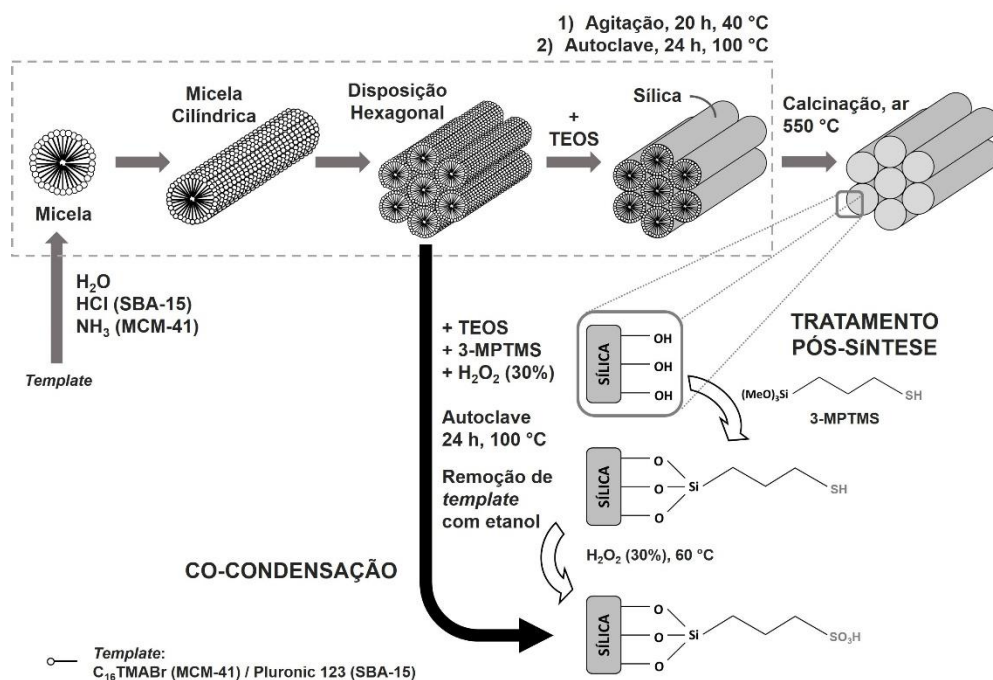


Figura 3.1 Representação esquemática da síntese de sílicas mesoporosas (MCM-41 e SBA-15) e respetiva funcionalização com grupos ácidos sulfônicos

Os dois métodos de incorporação dos grupos funcionais apresentam algumas vantagens. O método direto conduz a um material com os grupos orgânicos uniformemente dispersos na superfície, permitindo um melhor controlo sobre a quantidade de grupos orgânicos incorporados na estrutura. Porém, os materiais obtidos por ancoragem são estruturalmente melhor definidos e hidroliticamente mais estáveis do que os materiais obtidos através de co-condensação.

3.1.1.1.1 MCM-41/SO₃H

Para a síntese da sílica MCM-41 (*Mobil Composition of Matter*, n.º 41) recorreu-se ao método sugerido por M. Grün *et al.* [100].

Inicialmente dissolveu-se o *template*, Brometo de Hexadeciltrimetilamónio (C₁₆TMABr, Sigma-Aldrich), em 120 g água desionizada (0.055 mol/L), adicionando-se de seguida 9.5 g (0.14 mol) de uma solução aquosa de Amónia (25 %m/m, Sigma-Aldrich). Posteriormente adicionou-se 10 g de tetraetilortossilicato (TEOS, Sigma-Aldrich) gota a gota, à temperatura ambiente, agitando durante 1 hora à

mesma temperatura. O sólido foi recolhido por filtração e lavado com água desionizada até se atingir o pH da água, sendo seco de seguida a 90 °C durante 12 horas e posteriormente calcinado em ar a 550 °C durante 5 horas (1 °C/min). Este material foi designado por **MCM-41**.

Para a introdução dos grupos sulfónicos, foram utilizados dois métodos distintos: um método pós-síntese, no qual se introduz os grupos sulfónicos após a síntese da sílica, e um método de síntese direta, que consiste na incorporação de grupos tiol (**-SH**), precursores de grupos sulfónicos, durante a síntese da sílica.

No método pós-síntese, seguiu-se o procedimento sugerido por Das *et al.* [94]. Para a funcionalização da sílica com grupos tiol, cerca de 3 g de sílica mesoporosa sintetizada pelo método anterior, MCM-41, foi colocada em refluxo durante 4 a 6 horas com 20 mL de tolueno seco e cerca de 15 g de 3-MPTMS (3-mercaptopropiltrimetoxissilano, Sigma-Aldrich). Posteriormente o sólido foi filtrado e lavado com tolueno (99.8%, Sigma-Aldrich), e seco em estufa a 70 °C.

A oxidação dos grupos tiol a grupos sulfónicos (**-SO₃H**) foi executada misturando a sílica sintetizada anteriormente com uma solução aquosa 30% de H₂O₂ (Sigma-Aldrich), em excesso para haver oxidação completa, a 60 °C, sob agitação durante 24 horas. O sólido foi recolhido por filtração e lavado com água e etanol, sendo de seguida acidificado com uma solução 0.1 M de H₂SO₄. Finalmente, lavou-se com água para remover quaisquer vestígios de solução ácida. Secou-se o sólido a 60 °C em ar durante a noite. A este material foi dada a designação **MCM-41/SO₃H-ps**, sendo que *ps* corresponde ao tratamento pós-síntese utilizado.

No método de síntese direta (também designado por co-condensação), foi seguido um procedimento adaptado de [96], no qual durante a síntese da sílica se adicionou juntamente com o TEOS, o precursor 3-MPTMS numa razão molar de 1:4 em relação ao TEOS. A mistura foi seguidamente colocada em autoclave durante 24 horas a 100 °C. Posteriormente o sólido foi recolhido por filtração e lavado com água e etanol para remover o *template*. Para a oxidação dos grupos tiol a grupos sulfónicos, foi utilizado o método descrito anteriormente para o tratamento pós-síntese. A este material foi dada a designação de **MCM-41/SO₃H-sd**, que corresponde à síntese direta da sílica com grupos sulfónicos.

3.1.1.1.2 SBA-15/SO₃H

Como referido anteriormente, outro tipo de sílicas mesoporosas que se optou por sintetizar são as sílicas do tipo SBA-15, funcionalizadas de igual forma com grupos sulfónicos ácidos. Neste caso, para a introdução dos grupos -SO₃H foi apenas utilizado o método de síntese direta, pois segundo a literatura permite a introdução de uma maior quantidade de grupos na superfície das sílicas SBA-15 [96].

Inicialmente, sintetizou-se a sílica SBA-15 através do método sugerido por L.M. Yang *et al.* [95]. Assim, dissolveu-se 2 g de Pluronic® P-123 (Sigma-Aldrich) sob agitação em 15 g de água desionizada à temperatura ambiente, adicionando posteriormente 60 g de HCl 2 M. Seguidamente, aqueceu-se a solução a 40 °C, antes de adicionar cerca de 4 g de TEOS. A solução resultante foi agitada durante 20 h a 40 °C e colocado em autoclave durante 24 h a 100 °C. Finalmente o produto foi filtrado, lavado com água desionizada e etanol e seco na estufa, a 90 °C durante 12 horas. Posteriormente, este material foi calcinado em ar a 550 °C durante 5 horas (1 °C/min), designando-se o mesmo de **SBA-15**.

Para a incorporação de grupos sulfónicos através de síntese direta, utilizou-se igualmente o procedimento sugerido por B. Rác *et al.* [96]. Desta forma, dissolveu-se cerca de 4 g de Pluronic® P-123 (*template*) em 125 g de HCl 2 M, à temperatura ambiente. Aqueceu-se esta solução até 40 °C e posteriormente adicionou-se 9.09 mL de TEOS e 7.9 mL de 3-MPTMS (gota a gota). A solução foi agitada a 40 °C durante 20 h, sendo de seguida mantida em condições estáticas sem agitação durante 24 h a 100 °C. Recolheu-se o sólido por filtração e secou-se com ar à temperatura ambiente. O *template* foi removido através de um refluxo de etanol durante 24 h (300 mL etanol/g sólido). Para a oxidação dos grupos tiol a grupos sulfónicos, procedeu-se tal como anteriormente, misturando o sólido funcionalizado com 3-MPTMS durante 24 h a 60 °C com uma solução 30% H₂O₂ (em excesso). Filtrou-se o sólido, lavou-se com água desionizada e etanol. De seguida, acidificou-se com H₂SO₄ 0.1 M e removeu-se os vestígios de ácido com água desionizada. Deixou-se secar a 60 °C, em ar, durante a noite. A este material foi dada a designação de **SBA-15/SO₃H-sd**.

3.1.2 Membranas poliméricas

Para além das sílicas mesoporosas, optou-se pela síntese de membranas poliméricas com grupos sulfónicos. As membranas poliméricas funcionalizadas, nomeadamente PVA (poli-vinil-álcool) funcionalizado com ácido sulfosuccínico (SSA) – Figura 3.2 – têm demonstrado bons resultados em reações normalmente catalisadas por ácido sulfúrico [101-108]. Nesse sentido, estas tornam-se teoricamente promissoras para a alquilação de isobutano e olefinas.

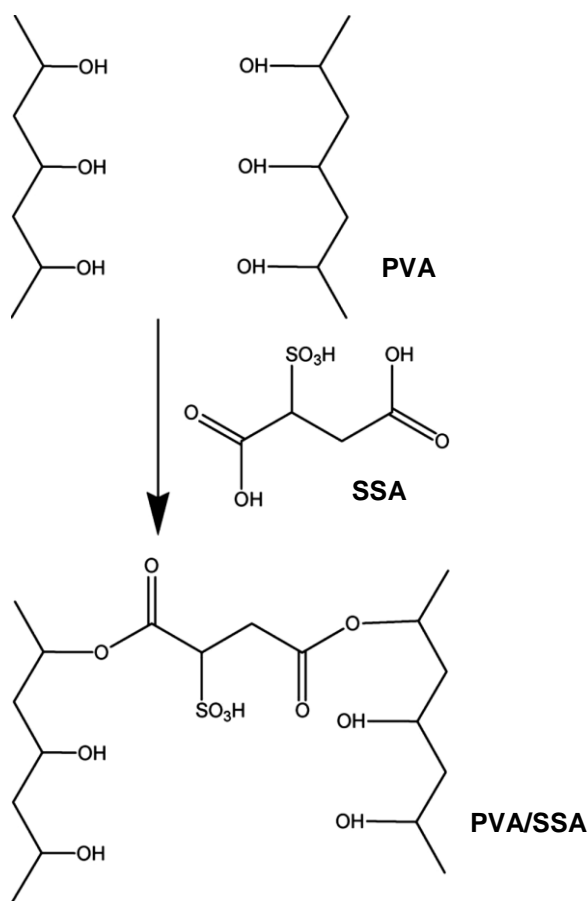


Figura 3.2 Mecanismo de sulfonação das membranas poliméricas PVA (adaptado de [104])

Para a síntese de membranas PVA, procedeu-se seguindo o método utilizado por J.E. Castanheiro *et al.* [104]. Inicialmente dissolveu-se PVA (95000 g/mol, grau de

hidrólise 98%, Sigma-Aldrich) em água destilada a 90 °C, durante 6 horas (soluções aquosas de 10% m/m).

Adicionou-se de seguida a esta solução aquosa diversas quantidades de ácido sulfosuccínico 70% m/m (Sigma-Aldrich), de modo a obter soluções com 10% e 20% m/m em SSA. A mistura foi colocada em agitação vigorosa durante 24 horas à temperatura ambiente.

Seguidamente colocou-se a mistura homogénea em placas de Teflon e deixou-se secar a 60 °C durante 24 horas. De forma a completar a reação de esterificação, as membranas secas foram colocadas numa estufa a 110 °C e assim permaneceram durante 1 hora. A este material foi dada a designação de **PVA/SSA10** e **PVA/SSA20**, consoante a concentração de ácido sulfosuccínico utilizado, 10% e 20%, respetivamente.

As membranas obtidas foram trituradas em pedaços pequenos, de forma a serem caracterizadas e utilizadas na reação de alquilação.

3.1.3 Materiais de carbono

Os materiais de carbono são maioritariamente utilizados como adsorventes na separação e purificação de misturas gasosas e na purificação de águas (remoção de impurezas e poluentes), sendo também utilizados como suporte de catalisadores, essencialmente em reações na fase líquida. No entanto, ao longo das últimas décadas têm sido utilizados como catalisadores após tratamentos de funcionalização da superfície, que permitem a criação de grupos básicos e ácidos [109]. Na Figura 3.3 estão representados os grupos funcionais que são possíveis de criar ou incorporar num material de carbono.

Adicionalmente, devido às suas excelentes propriedades texturais e por serem materiais com um custo bastante reduzido, apresentam-se como uma alternativa válida para a reação de alquilação.

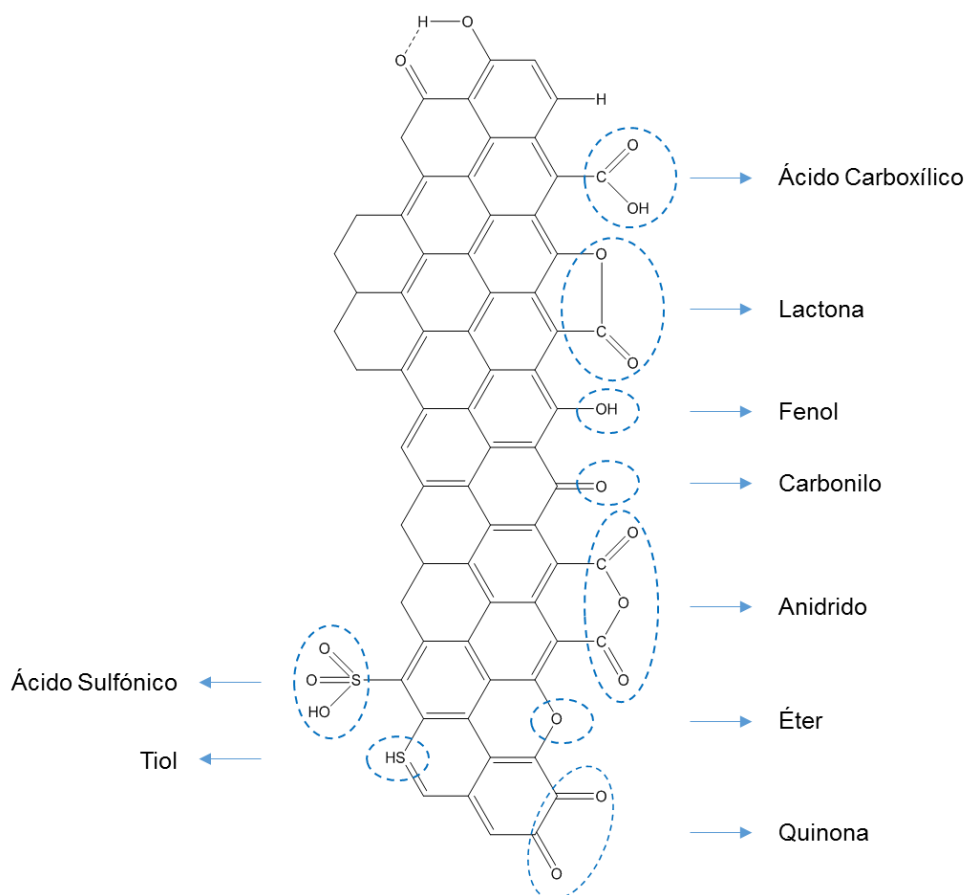


Figura 3.3 Grupos funcionais num material de carbono (adaptado de [110])

3.1.3.1 Xerogéis de carbono

Dos diversos materiais de carbono destacam-se os xerogéis de carbono pela sua elevada área superficial e mesoporosidade, para além de terem tamanhos médios de poro controláveis consoante as condições em que são preparados e a vantagem de poderem ser preparados na forma desejada (grão, extrudidos, esferas, etc.) [111-115]. Todas estas características poderão ser mais-valias na reação de alquilação, numa tentativa de minimizar o bloqueio dos poros pela deposição de coque e a sua consequente desativação.

Deste modo, foram sintetizados xerogéis de carbono segundo o procedimento sugerido por N. Mahata *et al.* [112], no qual através da reação de polimerização entre resorcinol e formaldeído se obtém um gel, que após um período de secagem e carbonização resulta num xerogel [111].

A síntese consistiu na dissolução de 29.7 g de resorcinol em 57 mL de água destilada, seguida de um acerto do pH para um valor próximo de 6 com uma solução aquosa de NaOH 2 M (Sigma-Aldrich) (um pH desta ordem permite obter um xerogel mesoporoso [111, 112]). Seguidamente, adicionou-se 40.6 mL de formaldeído (Sigma-Aldrich) e acertou-se o pH para um valor de 6.0 com uma solução aquosa de NaOH 0.5 M. Seguiu-se um período de gelação num banho de óleo a 85 °C durante 72 horas e posterior secagem do gel em estufa durante 4 dias (1º dia a 60 °C, 2º dia a 80 °C, 3º dia a 100 °C e último dia a 120 °C).

O xerogel obtido foi reduzido a partículas com diâmetro entre 0.1 e 0.3 mm. A sua carbonização foi feita num reator de quartzo com placa porosa, recorrendo a um forno vertical como fonte de aquecimento. O tratamento foi feito numa atmosfera de N₂ (100 cm³/min) utilizando o seguinte programa de temperatura: 2 °C/min até 150 °C, 60 minutos a 150 °C, 2 °C/min até 400 °C, 60 minutos a 400 °C, 2 °C/min até 600 °C, 60 minutos a 600 °C, 2 °C/min até 800 °C, 360 minutos a 800 °C. Foi escolhida a temperatura de 800 °C como temperatura final de carbonização uma vez que permite criar um xerogel de carbono com uma elevada área de mesoporos [112]. A este material foi dada a designação de **CX6.0-800** (sendo que 6.0 diz respeito ao pH de síntese e 800 a temperatura de carbonização). Para termo de comparação foi também carbonizado a 700 °C um xerogel sintetizado a um pH de 6.0, designando-se o material obtido por **CX6.0-700**.

3.1.3.2 Carvão ativado

Os carvões ativados são materiais com uma elevada área superficial e são extremamente porosos (com uma vasta gama de micro, meso e macroporos). Para além de serem essencialmente utilizados como adsorventes, tal como os xerogéis de carbono estes têm vindo a ser aplicados como catalisadores em diversas reações catalíticas.

Para efeitos de comparação com os resultados obtidos com os xerogéis de carbono, recorreu-se à sulfonação de um carvão ativado comercial (NORIT® RX 3 Extra). Uma vez que este carvão ativado se encontrava na forma de extrudidos, os mesmos foram moídos para um diâmetro de partícula entre 0.1 e 0.3 mm.

3.1.3.3 Sulfonação de materiais de carbono

Para a sulfonação dos materiais de carbono, i.e., de forma a introduzir grupos ácidos sulfónicos na superfície do carvão (ver Figura 3.3), foram utilizados 3 tipos de tratamento: tratamento com ácido sulfúrico, pré-tratamento com ácido nítrico (anterior ao tratamento com H_2SO_4) e um tratamento com ácido clorosulfónico.

A descrição dos diversos tratamentos é feita de seguida.

3.1.3.3.1 Tratamento com H_2SO_4

Para introduzir grupos sulfónicos na superfície dos carvões, têm sido reportados na literatura tratamentos com ácido sulfúrico (concentrado ou ligeiramente diluído) como uma boa técnica de sulfonação da superfície de materiais de carbono [116-121]. Com a introdução de grupos sulfónicos nos carvões é possível modificar as suas propriedades ácidas, tornando-as mais próximas das dos catalisadores já testados em alquilação de isobutano e olefinas

Assim, procedeu-se ao tratamento dos materiais de carbono com ácido sulfúrico para sulfonação da superfície. Inicialmente foram feitos tratamentos a diferentes condições de forma a estudar a influência da temperatura e da concentração do ácido na estrutura do material e na incorporação de grupos sulfónicos. Para incorporar os grupos ácidos sulfónicos, utilizou-se um procedimento adaptado do seguido por H. Gomes *et al.* para carvões ativados [117].

O procedimento consistia na adição de 25 mL de solução de H₂SO₄ (95%, Sigma-Aldrich) por grama de material de carbono num balão de fundo redondo com duas tubuladuras, sendo numa delas acoplado um condensador e na outra uma entrada de N₂, de modo a manter a atmosfera inerte. Este balão era colocado num banho de óleo e aquecido à temperatura do tratamento. Após 3 horas de tratamento, o material de carbono era recuperado por filtração e lavado em Soxhlet com água destilada até pH neutro, por forma a garantir a remoção de qualquer vestígio de iões SO₄²⁻. Consoante as condições do tratamento, os materiais foram designados por **CXS6.0-x-y-z**, sendo 6.0 o pH de síntese do xerogel de carbono, x corresponde à temperatura de carbonização, y à temperatura de tratamento com o ácido sulfúrico e z à concentração do mesmo. As condições experimentais utilizadas no tratamento dos xerogéis de carbono encontram-se resumidas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 Condições experimentais utilizadas na síntese de xerogéis de carbono com grupos sulfônicos

Material	T (°C)	[H ₂ SO ₄] (M)
CXS6.0-800-80-5	80	5
CXS6.0-800-80-10		10
CXS6.0-800-80-18		~18 (conc.)
CXS6.0-800-150-5	150	5
CXS6.0-800-150-10		10
CXS6.0-800-150-18		~18 (conc.)

De modo a verificar a influência da temperatura de carbonização do material na introdução de grupos sulfônicos na sua superfície, foram feitos tratamentos com ácido sulfúrico a xerogéis carbonizados às temperaturas de 500 °C e 1000 °C. Nestes tratamentos utilizou-se ácido sulfúrico concentrado (~ 18 M) e uma temperatura de 150 °C. Os materiais foram designados por **CXS6.0-500-150-18** e **CXS6.0-1000-150-18**.

O mesmo procedimento foi utilizado para a sulfonação do carvão ativado NORIT® RX 3 Extra, utilizando-se igualmente ácido sulfúrico concentrado e uma temperatura de tratamento de 150 °C. A este material foi dada a designação de **CAS**.

3.1.3.3.2 Tratamento com HNO_3

Também para comparação, foram efetuados tratamentos aos xerogéis de carbono antes da sulfonação com ácido nítrico, com o intuito de verificar a influência da presença de grupos oxigenados na superfície do material na introdução de grupos sulfônicos.

O tratamento foi efetuado adicionando cerca de 20 mL de HNO_3 concentrado (70%, Sigma-Aldrich, ~ 13 M) por grama de xerogel de carbono a um balão de fundo redondo, acoplado a um condensador. O balão foi colocado num banho de óleo e aquecido a 90 °C, mantendo-se a essa temperatura durante 6 horas. Após este tratamento, o material foi filtrado e lavado em Soxhlet com água destilada, sendo posteriormente colocado a secar em estufa a 100 °C durante a noite. A este material foi dada a designação de **CXN**.

Posteriormente, foi igualmente feita a sulfonação com ácido sulfúrico concentrado, a 80 °C durante 3 horas. Por fim, este material foi filtrado, lavado em Soxhlet com água destilada e seco em estufa durante a noite a 100 °C. Este xerogel de carbono foi designado por **CXNS**.

3.1.3.3.3 Xerogéis de carbono com melamina

Utilizando melamina (ou ureia) durante a síntese do xerogel é possível introduzir azoto e grupos azotados na sua estrutura [114]. Sabendo que a melamina ao reagir com ácido clorosulfônico origina o denominado ácido melaminosulfônico [122], gerando grupos aminosulfônicos, realizou-se a síntese sugerida por H.F. Gorgulho *et al.* [114] partindo do princípio que os grupos $-\text{NH}_2$ disponíveis na superfície do carvão iriam originar os grupos $-\text{NHSO}_3\text{H}$.

O procedimento de síntese consistiu numa dissolução de 9.1 g de resorcinol (Sigma-Aldrich) e 2.0 g de melamina (Sigma-Aldrich) em 18 mL de água destilada, após a qual se adicionou o catalisador da polimerização, Na_2CO_3 (Sigma-Aldrich), em quantidade suficiente para obter razões molares de resorcinol/catalisador de 130 ou 300. Posteriormente aqueceu-se a solução até 90 °C de forma a dissolver a melamina e até a mistura se tornar amarelada. Arrefeceu-se a solução até à temperatura ambiente e adicionou-se 13 mL de formaldeído (Sigma-Aldrich), agitando. A gelação foi efetuada num banho de óleo a 85 °C, durante 72 horas. Após este período colocou-se o gel em estufa a 100 °C durante 3 dias.

Segundo resultados na literatura [114], realizar a carbonização do xerogel a 600 °C permitiria que permanecessem na sua superfície alguns grupos -NH₂ disponíveis para reagir com o ácido clorosulfônico, por este motivo a carbonização do material foi realizada a esta temperatura. Assim, a carbonização foi efetuada numa atmosfera de N₂ (100 cm³/min) segundo o seguinte procedimento: 2 °C/min até 150 °C, 120 minutos a 150 °C, 2 °C/min até 300 °C, 60 minutos a 300 °C, 2 °C/min até 600 °C, 120 minutos a 600 °C. A estes materiais foi dada a designação de **MRFx-600**, sendo x substituído pela razão resorcinol/catalisador utilizada.

A conversão dos grupos amino (-NH₂) disponíveis a grupos aminosulfônicos (-NH₃SO₃H) foi feita através de um tratamento com ácido clorosulfônico, ClSO₃H (98%, Sigma-Aldrich), em diclorometano, CH₂Cl₂ (Sigma-Aldrich). Inicialmente juntou-se 3.5 g de ClSO₃H concentrado com 10 mL CH₂Cl₂, a esta mistura foi adicionado o xerogel sintetizado com melamina e agitou-se durante 2 horas à temperatura ambiente. Posteriormente, para remover o ácido clorosulfônico não reagido, lavou-se o material com um excesso de diclorometano. Este material foi designado de **MRFx-600-S**, em que a terminação S corresponde a “sulfonado”.

Numa abordagem diferente, tendo em conta o tratamento feito com os xerogéis CX6.0, foi sintetizado um xerogel com melamina com uma razão resorcinol/catalisador de 300 e carbonizado a 800 °C. Este xerogel foi sulfonado com H₂SO₄ (conc., ~18 M) a 150 °C durante 6 horas, designando-se esta amostra de **MRF300-800-S**.

3.1.3.4 Heteropoliácidos suportados em materiais de carbono

Como se viu na Secção 2.5.1, os heteropoliácidos (suportados e não-suportados) têm sido estudados como possíveis catalisadores para a alquilação de isobutano e olefinas, tendo mostrado boa atividade para conversão das olefinas e uma boa seletividade para os trimetilpentanos [30-32].

Os heteropoliácidos (HPA) são protões ácidos complexos que incorporam aniões polioxometalatos (heteropolianiões), contendo octaedros metal-oxigénio como unidades base da estrutura. O heteropolianião mais conhecido trata-se do anião com estrutura de Keggin, tipicamente representado pela fórmula [XM₁₂O₄₀]^{x-8}, sendo X o heteroátomo também denominado de átomo central (Si⁴⁺, P⁵⁺, etc.), x o estado de oxidação e M o ião metálico (Mo⁶⁺ ou W⁶⁺). Os heteropoliácidos da série de Keggin, como por exemplo o H₃PW₁₂O₄₀ (ácido tungstofosfórico), contêm heteropolianiões

com estruturas formadas por um tetraedro central PO_4 rodeado por 12 octaedros WO_6 que compartilham os oxigênios, tal como representa a Figura 3.4 [123].

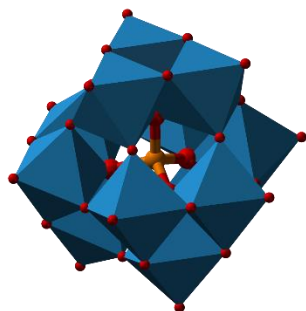


Figura 3.4 Estrutura de Keggin do anião (adaptado de [123])

Existem três tipos de sítios de prótons ácidos para heteropoliácidos, conforme representado na Figura 3.5: (a) os prótons H^+ ácidos ligados diretamente ao oxigênio periférico do heteropolianião; (b) os íons hidrônio H_3O^+ ou (c) os dímeros dos íons hidrônio H_5O_2^+ que interagem fracamente com o heteropolianião por pontes de hidrogênio [124].

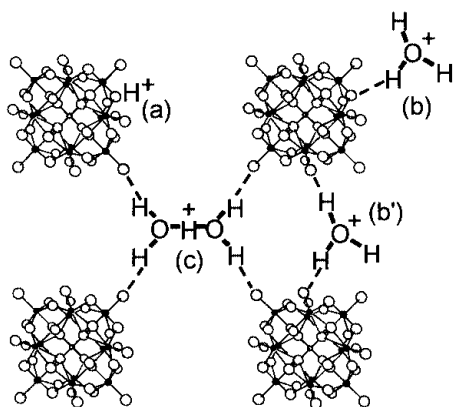


Figura 3.5 Modelo proposto para a localização dos centros ácidos do $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (adaptado de [124])

Desta forma, outra opção para a utilização de materiais de carbono na reação de alquilação consiste na incorporação de heteropoliácidos (mais propriamente ácido

tungstofosfórico, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) na superfície dos carvões, que têm mostrado bons resultados em reações de catálise ácida [78, 125, 126].

Os materiais de carbono são excelentes suportes de catalisadores pois são estáveis a altas temperaturas, têm uma estrutura porosa fácil de modificar e têm um custo menos elevado que suportes tradicionais de catalisadores [127].

3.1.3.4.1 Oxidação de xerogéis de carbono

Previamente à incorporação de heteropoliácidos na superfície dos xerogéis é necessário gerar grupos oxigenados na mesma. Deste modo, procedeu-se previamente à oxidação com ácido nítrico. Para isso colocou-se 25 mL de HNO_3 (conc.) por grama de xerogel (**CX6.0-800**) num balão de fundo redondo em refluxo num banho de óleo durante 3 horas, a 90 °C. Após este tratamento o xerogel foi filtrado, lavado em Soxhlet com água destilada até pH neutro e seco em estufa a 100 °C durante a noite.

3.1.3.4.2 Incorporação de heteropoliácidos na superfície do xerogel

Para a impregnação dos heteropoliácidos no xerogel utilizou-se um método adaptado de [126]. Desta forma, utilizaram-se soluções de ácido tungstofosfórico (12-HPW, Fluka) com diferentes concentrações (em quantidade suficiente de forma a obter 10, 33 e 50% $m_{\text{HPW}}/m_{\text{carvão}}$). As soluções foram preparadas com uma mistura com igual volume de água e etanol (96%). Adicionaram-se 4 mL das diferentes soluções, por cada grama de carvão, em balões Erlenmeyer colocando-se de seguida durante 72 horas num agitador orbital.

Após a agitação, secou-se os carvões na estufa a 100 °C durante a noite. As amostras foram lavadas em Soxhlet com etanol (96%) a 90 °C e posteriormente calcinou-se a 130 °C num forno horizontal, com um caudal de ar de 100 cm^3/min .

A estes catalisadores foi dada a designação de **HPWx/CX6.0-800**, sendo x a percentagem mássica de HPW suportado esperada no tratamento.

3.1.4 Zeólitos

Os zeólitos são aluminossilicatos perfeitamente cristalinos, consistindo a sua estrutura num arranjo tridimensional de tetraedros SiO_4 ou AlO_4^- ligados pelos seus átomos de oxigénio para formar subunidades. Na sua forma ácida, contêm centros ativos situados essencialmente no interior dos poros [128].

Devido às suas vantajosas características ácidas, tal como indicado na Secção 2.5, os zeólitos já foram extensamente testados como catalisadores para a alquilação [12-28, 59, 129]. Inclusivamente foram feitas alterações à sua estrutura, através de processos de desaluminação nos quais se removia o alumínio da rede cristalina do material [16, 21, 25, 39]. No entanto, uma vez que os centros ácidos do zeólito estão associados aos átomos de alumínio (tetraédrico), se o mesmo é removido, para além da criação de mesoporosidade, há uma redução da densidade de centros ácidos do material. Desta forma, uma alternativa vantajosa seria optar por um tratamento de dessilicação, com o qual se remove essencialmente o silício da estrutura do material, mantendo o alumínio na mesma e, conseqüentemente, criando mesoporosidade praticamente não afetando a quantidade de centros ácidos [130-142].

Por este motivo, optou-se por efetuar a dessilicação a zeólitos do tipo Y. Nos tratamentos de dessilicação utilizou-se um zeólito Y comercial e para efeitos de comparação foi realizada a síntese do mesmo zeólito para ser posteriormente dessilicado.

3.1.4.1 Zeólito Y

O zeólito Y, ou faujasite (FAU, segundo o código atribuído pela *International Zeolite Association*), é utilizado na indústria como catalisador de FCC e de *Hydrocracking*. Neste tipo de estrutura zeolítica é possível identificar duas subunidades (SBU) distintas: a cavidade sodalite e os duplos prismas hexagonais. A Figura 3.6 esquematiza uma vista em corte da estrutura FAU, destacando-se a supercavidade central formada pelas SBU.

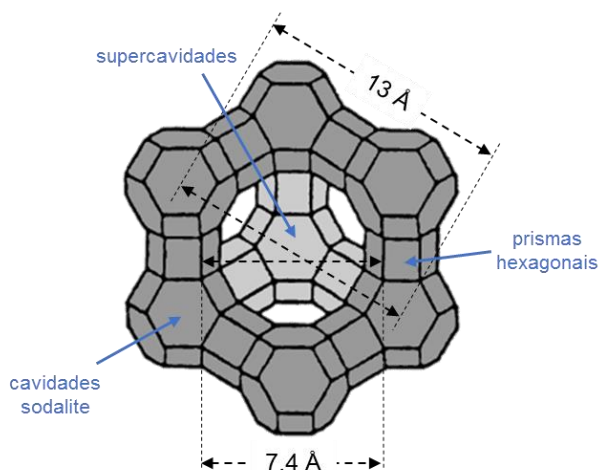


Figura 3.6 Esquema da estrutura porosa do zeólito Y (FAU). Os vértices representam átomos T (Si ou Al) e as arestas representam pontes de oxigênio existentes entre estes (T-O-T)

Um dos parâmetros determinantes para a atividade dos zeólitos ácidos é a acessibilidade dos seus centros protônicos e a facilidade de desorção dos produtos desses mesmos centros. Em virtude do tamanho das cristalites de zeólito, a grande maioria dos centros ativos protônicos está localizada nos microporos, sendo a concentração de centros na superfície externa desprezável. A acessibilidade a estes centros está dependente da sua localização (diferentes tipos de poro) e do tamanho das moléculas de reagente. No zeólito Y, uma parte dos centros está localizada nas supercavidades (acessível à maioria das moléculas orgânicas) e outra parte está localizada nos prismas hexagonais (inacessível às moléculas orgânicas) [128].

A proximidade dos centros protônicos afeta significativamente a sua força, sendo maior a força ácida quanto menor for a densidade dos centros [128]. Nesse sentido, a modificação da estrutura da rede cristalina através de pós-tratamentos permite uma alteração da acidez do zeólito e da densidade dos centros ácidos.

3.1.4.1.1 Zeólito NaY comercial

Numa fase inicial utilizou-se um zeólito comercial na sua forma sódica, NaY (Aldrich), com uma razão Si/Al de 2.5. Através de (três) sucessivas permutas iônicas de NaY com uma solução aquosa de NH_4NO_3 (1 M) em refluxo a 90 °C, usando 20 mL de solução por grama de material, obtém-se o zeólito na forma NH_4Y . Após calcinação

deste material numa corrente de ar ($100 \text{ cm}^3/\text{min}$) durante 6 horas a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ obtém-se a forma protónica. A este material foi dada a denominação de **HY**.

3.1.4.1.2 Síntese de zeólito HY

Para a síntese de zeólito Y seguiu-se o procedimento sugerido por Rebmann *et al.* [129]. Numa fase inicial dissolveu-se 1.02 g de hidróxido de sódio (Sigma-Aldrich) e 0.53 g de aluminato de sódio (VWR Prolabo), a fonte de alumínio, em 5 mL de água destilada. Após dissolução completa, a esta mistura adicionou-se 5.68 g de uma solução aquosa de silicato de sódio (VWR Prolabo), a fonte de silício, agitando fortemente durante 10 minutos até à formação de um gel denso, o qual se denominou de gel A. Colocou-se este gel em envelhecimento num copo de precipitação vedado com parafilme, durante 24 horas à temperatura ambiente.

Paralelamente sintetizou-se um outro gel (denominado gel B) dissolvendo 0.035 g de NaOH e 3.37 g de aluminato de sódio em 32.74 g de água destilada. Após dissolução completa desta mistura adicionou-se 35.61 g de silicato de sódio e deixou-se em forte agitação até à formação de um gel denso. De seguida adicionou-se 4.13 g do gel A e agitou-se durante 20 minutos. O gel final foi colocado em autoclave de aço inoxidável, dentro dum recipiente de Teflon, durante 24 horas a $90 \text{ }^\circ\text{C}$.

A modificação para a forma protónica foi efetuada da mesma forma que para o zeólito comercial. Foram realizadas três permutas iónicas sucessivas de NaY com uma solução aquosa de NH_4NO_3 (1 M) em refluxo a $90 \text{ }^\circ\text{C}$, usando 20 mL de solução por grama de material, obtendo-se o zeólito na forma NH_4Y . Após calcinação deste material numa corrente de ar ($100 \text{ cm}^3/\text{min}$) durante 6 horas a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ obtém-se a forma protónica. A este material foi dada a denominação de **HY-sint**.

3.1.4.2 Dessilicação de zeólitos

De forma a aumentar a mesoporosidade dos zeólitos, mantendo os átomos de alumínio na estrutura (onde se encontram ligados os prótons que lhes conferem acidez), procedeu-se à dessilicação destes materiais através do tratamento com soluções aquosas de NaOH com diversas concentrações e durante diferentes períodos de tempo, com o intuito de avaliar a influência destas variáveis na criação de mesoporos na estrutura do zeólito [131, 132, 134, 137, 140, 143] – Figura 3.7.

Para razões Si/Al baixas (como é o caso do zeólito Y utilizado), o alumínio da rede previne a extração de silício, ocorrendo uma formação limitada de mesoporos. Porém, é possível que ocorra realuminação e por esse motivo a distribuição dos centros ácidos, e consequentemente da sua força ácida, é alterada.

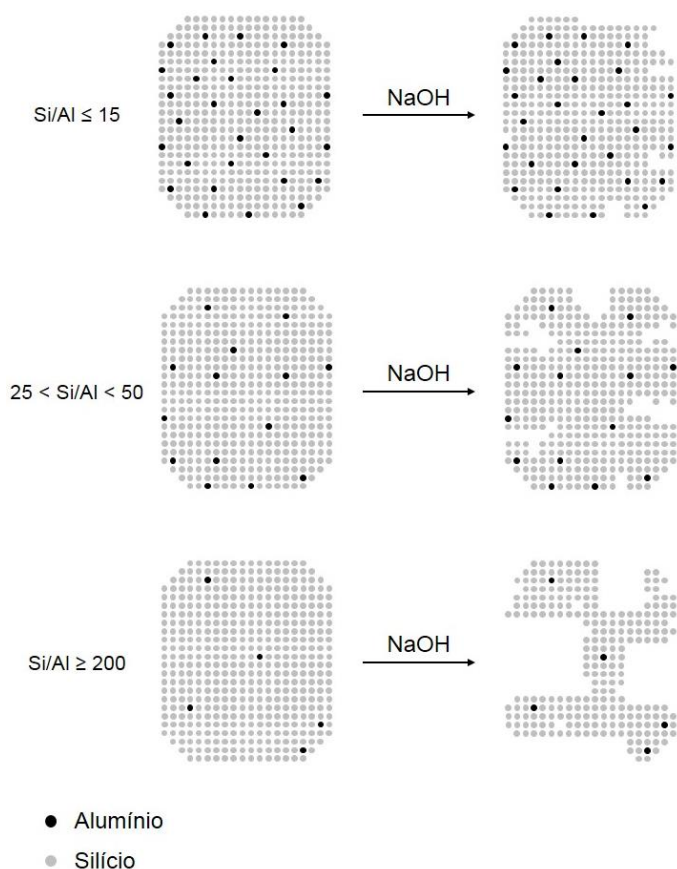


Figura 3.7 Representação esquemática da dessilicação de zeólitos com diversas razões Si/Al (adaptado de [144])

No tratamento alcalino que permite a remoção do silício da estrutura são utilizados vários tipos de base, nomeadamente NaOH ou KOH. No entanto, o NaOH leva a uma maior eficiência na dessilicação pois os iões Na^+ permitem uma melhor estabilização dos iões silicatos em soluções alcalinas, comparativamente aos iões K^+ , evitando assim a reinserção de Si na rede [145].

O tratamento consistiu no aquecimento de uma solução de NaOH com uma determinada concentração (o ião hidróxido reage com o silício da rede cristalina originando hidróxido de silício que fica em solução, enquanto os átomos de oxigénio da rede do zeólito ficam protonados devido à água existente na solução) num balão de fundo redondo acoplado a um condensador, até à temperatura de tratamento (90 °C). Assim que a solução atinja essa temperatura é adicionado o zeólito na sua forma sódica (1 g zeólito por 25 mL de solução). Após o tempo de tratamento, tira-se o balão e coloca-se a arrefecer num banho de gelo. O material é filtrado e lavado com água destilada até se atingir pH neutro. Segue-se uma secagem em estufa a 100 °C durante a noite.

Na Tabela 3.3 encontram-se resumidas as diversas condições de tratamento utilizadas (concentração de solução de NaOH e duração do tratamento). Os materiais foram designados de **DHY_{x/y}**, sendo que “D” designa uma amostra dessilicada e x e y correspondem à concentração da solução (M) e à duração do tratamento em minutos, respetivamente.

Tabela 3.3 Condições do tratamento de dessilicação dos zeólitos, a 90 °C

Material	[NaOH] (M)	tempo (min)
DNaY _{0.4/30}	0.4	30
DNaY _{0.4/60}	0.4	60
DNaY _{1/60}	1	60
DNaY _{1/120}	1	120
DNaY _{1/240}	1	240

Para obter a forma ácida dos materiais, o procedimento efetuado é idêntico ao utilizado anteriormente. Os zeólitos dessilicados foram tratados com uma solução aquosa de NH_4NO_3 (1 M) e posteriormente calcinados em ar durante 6 horas a

550 °C. Após este processo, os materiais passam a ser designados por **DHY_{x/y}** (comercial) ou **DHY-sint_{x/y}** (sintetizado).

3.2 Caracterização de catalisadores

De modo a correlacionar o comportamento catalítico dos materiais sintetizados neste trabalho com as suas propriedades é necessário recorrer a diversos métodos de caracterização: textural, química e estrutural. De seguida apresentam-se as diferentes técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho.

3.2.1 Caracterização textural

O conhecimento das propriedades texturais dum catalisador tem uma grande importância prática, visto que a dimensão das partículas/porosidade tem uma influência direta sobre o número e acessibilidade dos centros ativos.

3.2.1.1 Adsorção de N₂ a -196 °C

A caracterização textural das amostras foi feita com base nas isotérmicas de adsorção de azoto a -196 °C, sendo estas realizadas num equipamento Quantachrome Instruments Nova 4200e. Antes de cada análise as amostras foram desgaseificadas a diferentes temperaturas consoante o tipo de material e grupos funcionais na superfície. Excetuando os materiais de carbono com grupos sulfónicos e heteropoliácidos na superfície e os zeólitos com coque, as amostras foram evacuadas a 350 °C durante 3 horas. As restantes amostras foram desgaseificadas a 150 °C para evitar a libertação dos grupos funcionais ou a alteração do coque, para os zeólitos.

O volume de microporos (V_{micro}) e a área superficial de mesoporos (S_{meso}) foram calculados segundo o método- t , utilizando a isotérmica adequada. A área específica das amostras foi determinada segundo o método B.E.T. (S_{BET}). O diâmetro médio de poros foi calculado segundo o método B.J.H. [146] para as amostras mesoporosas e considerando uma geometria cilíndrica dos poros para as restantes amostras ($4V/A$, em que V corresponde a V_{meso} e A a S_{meso}). O volume total de poros (V_p) foi determinado através do volume de N₂ adsorvido a $P/P_0=0.99$.

3.2.2 Caracterização química

De modo a analisar a composição dos catalisadores sintetizados, quantificar a sua acidez, analisar a remoção de Si (para os zeólitos), verificar o teor de PW (para os xerogéis com heteropoliácidos) ou quantificar a quantidade de coque nos catalisadores desativados após a reação de alquilação, recorreu-se a diversos métodos de caracterização química. A descrição desses métodos e os seus procedimentos são apresentados de seguida.

3.2.2.1 Análise elementar

Para a quantificação de um determinado composto presente na estrutura dos catalisadores, recorreu-se a dois tipos de análise elementar. Para materiais de carbono e para a análise do coque depositado na estrutura dos zeólitos desativados foi utilizado um analisador elementar de CHNS-O (Carbono, Hidrogénio, Azoto, Enxofre e Oxigénio). Para a determinação de Si e Al na estrutura dos zeólitos e para a quantificação do teor de HPW suportado nos xerogéis de carbono utilizou-se a técnica de ICP-AES.

3.2.2.1.1 CHNS

Neste tipo de análise recorreu-se a um analisador elementar EA 1108 da Carlo Erba (Figura 3.8). A análise consiste na combustão dinâmica da amostra, que é previamente seca em estufa a 110 °C, durante a noite anterior à análise, para remoção da água adsorvida, sendo posteriormente pesada numa cápsula de estanho (entre 6 a 10 mg de amostra) e introduzida no reator de combustão através do amostrador automático, juntamente com uma determinada quantidade de oxigénio.



Figura 3.8 Analisador Elementar Carlo Erba (EA 1108)

Após a combustão da amostra a 1020 °C, de forma a oxidar totalmente o material, os produtos atravessam uma zona catalítica de óxido túngstico (WO_3) suportado em alumina. Os gases produzidos (NO_x , CO_2 , H_2O e SO_x e O_2) atravessam de seguida uma zona de enchimento com cobre elementar (Cu). Na sua superfície o oxigénio em excesso é quimicamente ligado formando óxido de cobre (CuO), e desta forma nenhum oxigénio atravessa a zona de catalisador. As espécies oxidadas de azoto (NO_x) são reduzidas, bem como as moléculas de SO_3 eventualmente formadas na combustão.

Assim, à saída desta zona apenas existem moléculas de CO_2 , H_2O , N_2 e SO_2 , contendo todo o teor dos elementos C, H, N e S da amostra. Estes produtos são arrastados por uma corrente de He (99.999%), sendo posteriormente separados por uma coluna de GC e detetados por condutividade térmica (TCD). O tempo total da análise de cada amostra é cerca de 16 minutos. Através da comparação dos resultados obtidos com um padrão de Sulfanilamida (*Elemental Microanalysis*, Composição mássica: N – 16,27%, C – 41,84%, H – 4,68%, S – 18,62%, O – 18,58%) com percentagens mássicas de elementos conhecidas, recorre-se ao método do fator K para determinar a massa desconhecida dos elementos nas amostras (Equação 22 e Equação 23).

$$K_{\text{elemento}} = \frac{x_{\text{elemento}} \times \text{massa}_{\text{padrão}}(\text{mg})}{\text{Área}_{\text{elemento}}(\text{padrão})}$$

Equação 22

$$\%_{\text{elemento}}(\text{amostra}) = \frac{K_{\text{elemento}} \times \text{Área}_{\text{elemento}}(\text{amostra})}{\text{massa}_{\text{amostra}}(\text{mg})}$$

Equação 23

Uma vez que o analisador apenas deteta os elementos C, H, N e S, a percentagem mássica de oxigénio na amostra é obtida através da diferença para 100% (massa).

Para os materiais de carbono, obteve-se a quantidade de grupos sulfónicos na superfície diretamente do teor em enxofre na sua estrutura, uma vez que todo o enxofre se encontra na forma de grupos sulfónico (-SO₃H).

3.2.2.1.2 ICP-AES

Para a determinação de metais, recorreu-se a outra técnica de análise elementar de materiais, a Espectroscopia de Emissão Atómica por Plasma Induzido (ICP-AES). A técnica de ICP permite a análise de praticamente todos os elementos químicos (que exibam bandas de emissão de sensibilidade adequada) na gama de 180-800 nm, com limites de deteção de concentração até aos ppb para a maioria dos elementos e a análise simultânea de 73 elementos numa amostra única.

Neste trabalho, a técnica ICP-AES foi utilizada para determinar os teores de Al nos zeólitos (após dissolução com HF), P e W nos xerogéis de carbono com heteropoliácidos e S nas sílicas com grupos sulfónicos. As análises foram realizadas no Laboratório de Análises do Instituto Superior Técnico (LAIST) em Lisboa.

3.2.2.1.3 Absorção Atómica de Chama (AAC)

Para a determinação do Si dos zeólitos, uma vez que não pode ser determinado por ICP-AES após o ataque com HF e por ter um limite de quantificação muito baixo, o mesmo foi determinado por Absorção Atómica de Chama que tem um limite de quantificação muito alto. As análises foram realizadas no Laboratório de Análises do Instituto Superior Técnico (LAIST) em Lisboa.

3.2.2.2 Desorção a temperatura programada (TPD)

Para determinar o tipo de grupos funcionais na superfície dos materiais de carbono, recorreu-se à desorção a temperatura programada (TPD). Os ensaios foram realizados num equipamento Altamira AMI-300, recorrendo a um reator de quartzo em forma de U. Antes de cada ensaio, cerca de 100 mg de amostra foram pré-tratadas numa corrente de He ($25 \text{ cm}^3/\text{min}$) a 100°C durante 30 minutos. Seguidamente as amostras foram aquecidas até 900°C a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Para a determinação dos compostos libertados durante o TPD, recorreu-se a um espectrómetro de massa (MS), seguindo-se as massas de CO ($m/z=28$) e CO_2 ($m/z=44$) para determinar os grupos com carbono e as massas de SO ($m/z=48$) e SO_2 ($m/z=64$) para determinar a quantidade de grupos sulfónicos na superfície dos materiais. A calibração de CO e CO_2 foi efetuada através de pulsos dos respetivos gases puros, e a calibração de SO e SO_2 foi realizada tendo por base a desorção destes grupos de um padrão de Sulfanilamida (*Elemental Microanalysis*). De igual forma para as membranas PVA, a quantidade de grupos sulfónicos foi determinada através de TPD.

3.2.2.3 Desorção de NH_3 a temperatura programada (TPD- NH_3)

Para a determinação da acidez dos zeólitos e a distribuição da força dos centros ácidos foram efetuados ensaios de desorção de amoníaco (NH_3) a temperatura programada, TPD- NH_3 .

Os ensaios foram realizados num equipamento Altamira AMI-200, recorrendo a um reator de quartzo em forma de U. Para determinar o teor de NH_3 libertado recorreu-se a um detetor de condutividade térmica (TCD). A resposta do TCD foi calibrada através da desorção de um teor de amoníaco (previamente determinado) dum padrão de $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$ (4 moléculas de NH_3 desorvem até aos 550°C). Antes de cada ensaio, cerca de 100 mg de amostra foram pré-tratadas a 550°C durante 1 hora, numa corrente de He ($25 \text{ cm}^3/\text{min}$), sendo posteriormente arrefecidas até uma temperatura de 100°C . A esta temperatura foi introduzida uma corrente de amoníaco (Air Liquide, 5% NH_3 , 95% He) com um caudal de $25 \text{ cm}^3/\text{min}$, permanecendo nestas condições durante 90 minutos. Posteriormente, as amostras foram purgadas com He durante cerca de 1 hora, de modo a remover o amoníaco fisicamente adsorvido, até se verificar um sinal de TCD estável.

Seguidamente, as amostras foram aquecidas até 700 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min e com um caudal de He de 25 cm³/min. A desorção de NH₃ foi registada através do sinal de TCD.

A distribuição dos centros ácidos dos zeólitos foi obtida recorrendo a uma desconvolução numérica das curvas de TPD-NH₃, utilizando um método sugerido por C. Costa *et al.* [147-149], onde se assume uma desorção irreversível do amoníaco, com uma cinética de primeira ordem e sem interação entre centros ácidos com diferentes forças. Os dados experimentais foram ajustados à Equação 24.

$$-\frac{dq}{dt} = \sum_i K_{E_i} e^{-\frac{E_i}{RT}} q_{E_i} \text{ com } K_{E_i} = \alpha e^{\beta E_i}$$

Equação 24

Nesta equação, E_i corresponde à energia de ativação para a desorção de NH₃, K_{E_i} corresponde ao fator pré-exponencial e q_{E_i} ao teor de moléculas de NH₃ desorvidas de cada tipo de centro ácido i . Os parâmetros α e β dependem da estrutura do zeólito e os seus valores para o zeólito Y já tinham sido previamente determinados: 2.20 s⁻¹ e 0.12 mol kJ⁻¹, respetivamente [150]. A gama de energias escolhida é um fator muito importante neste procedimento, uma vez que quanto maior a gama de energias, melhor será a precisão da distribuição. Neste caso, a gama de energias escolhida foi a seguinte: 45, 50, 60, 75, 85, 105, 130, 165, 215 e 265 kJ mol⁻¹.

3.2.2.4 Titulações ácido/base

A acidez total dos catalisadores utilizados neste trabalho foi igualmente avaliada com recurso a titulações ácido/base. Para cada ensaio, colocou-se cerca de 200 mg de amostra juntamente com 25 mL de uma solução aquosa 0.05 M de NaOH num balão Erlenmeyer, sendo este colocado em agitação durante 48 horas. Após este período, pipetou-se 5 mL da solução, juntou-se umas gotas de fenolftaleína e titulou-se com uma solução aquosa de 0.05 M HCl. O volume de HCl gasto até ao ponto de viragem correspondia à quantidade de NaOH reagido com a superfície e, consequentemente, ao teor de grupos funcionais ácidos ou centros ácidos dos catalisadores.

Para os materiais de carbono foram também efetuadas titulações de Boehm, nas quais é possível identificar os grupos funcionais ácidos presentes na superfície dos carvões, como grupos carboxílicos (-COOH), grupos fenol (-OH) e lactonas

(-COOR). Sabendo que o hidróxido de sódio (NaOH) neutraliza os grupos carboxílicos, lactonas e fenol e que o bicarbonato de sódio (NaHCO₃) neutraliza somente grupos carboxílicos, determinou-se assim o teor de grupos ácidos carboxílicos utilizando NaHCO₃ em vez de NaOH e alaranjado de metilo como indicador, sabendo o teor de grupos sulfônicos (obtido por análise elementar) e a acidez total [151].

3.2.2.5 Termogravimetria

A técnica de termogravimetria (TG) foi utilizada com diversos objetivos. Numa primeira fase utilizou-se o TG para a identificar a presença de grupos funcionais (sulfônicos, carboxílicos, etc.) na superfície das sílicas mesoporosas e dos materiais de carbono. Foi também utilizada a técnica de TG para efetuar análise imediata dos materiais de carbono, de forma a quantificar a presença de água, compostos voláteis, carbono fixo e cinzas. Com o intuito de quantificar o coque depositado nos zeólitos desativados, realizou-se TG sob atmosfera de ar para efetuar a queima do coque e assim identificar os diferentes tipos de coque (baixa e alta temperatura) e o seu teor.

Todos os ensaios de termogravimetria foram realizados num equipamento Netzsch STA 409 PC Luxx, sendo a variação da massa das amostras registada diretamente num computador. De seguida é apresentado o procedimento realizado para cada uma destas análises.

3.2.2.5.1 Identificação da presença de grupos funcionais

De forma a identificar a presença de grupos sulfônicos na superfície das sílicas mesoporosas, cerca de 20 mg de amostra foram colocados no cadinho do equipamento e, após uma estabilização a 50 °C em atmosfera de N₂, iniciou-se o aquecimento da amostra de 50 °C até 900 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, com uma corrente de 50 cm³/min de N₂. Uma perda de massa acentuada entre os 250 °C e os 450 °C corresponderá à presença de grupos sulfônicos na superfície.

De igual forma nos materiais de carbono, foi realizado o mesmo procedimento para a identificação da presença dos grupos funcionais, tanto sulfônicos como ácidos carboxílicos, que desorvem entre os 500 e os 700 °C.

3.2.2.5.2 Análise Imediata

De modo a identificar a quantidade de água, voláteis, carbono fixo e cinzas nos materiais de carbono (carvões ativados e xerogéis), utilizou-se a técnica de análise imediata. Esta consiste numa análise de termogravimetria em que se aquece a amostra de 50 °C até 900 °C, com uma taxa de aquecimento de 15 °C/min em atmosfera de N₂, posteriormente a amostra mantém-se a 900 °C durante 7 minutos em N₂ e durante 13 minutos em ar (21% O₂, 79% N₂).

Assim, a massa de H₂O corresponde à massa perdida até aos 100 °C, a massa de voláteis corresponde à diferença entre a massa da amostra após os 7 minutos em N₂ a 900 °C e a massa de H₂O, a massa de carbono fixo (C_{fixo}) corresponde à massa de amostra perdida durante os 13 minutos em ar e, por fim, a massa de cinzas corresponde à massa da amostra após os 13 minutos em ar a 900 °C.

3.2.2.5.3 Determinação de coque

Para determinar o coque depositado nas amostras de zeólito utilizadas na reação de alquilação, efetuaram-se ensaios de “oxidação a temperatura programada” utilizando ar como gás de arraste. Deste modo, cerca de 20 mg de amostra foram aquecidas de 50 °C a 120 °C com uma taxa de aquecimento de 15 °C/min, permanecendo a esta temperatura durante 10 minutos de forma a eliminar a água adsorvida. De seguida a amostra foi aquecida até 900 °C a 10 °C/min utilizando ar como gás de queima. A massa de amostra perdida durante este período de queima corresponde ao coque total depositado no catalisador.

3.2.2.6 Espetroscopia de Fotoeletrões de Raios X (XPS)

A composição da superfície dos materiais de carbono foi analisada recorrendo à Espetroscopia de Fotoeletrões de Raios X (XPS). A análise XPS foi realizada utilizando uma unidade ESCALAB 200^a da VG Scientific (UK), com software de aquisição e análise de dados PISCES. Para análise, foi utilizada uma fonte de raios X acromática de Al (K α) (1486.6 eV) operando a 15 kV (300 W), e o espectrómetro calibrado com referência à risca Ag 3d_{5/2} (368.27 eV), foi operado em modo CAE com uma energia de passagem de 20 eV (ROI) e 50 eV (survey). A aquisição de dados foi efetuada a uma pressão inferior a 1×10⁻⁶ Pa. O efeito de carga elétrica foi corrigido tomando por referência o pico do Carbono (285 eV). A modelação dos espetros foi realizada utilizando o programa XPSPEAK41, em que foi efetuado um

ajuste de picos com uma forma Gaussiana-Lorentziana e a subtração do fundo tipo Shirley. Estas análises foram realizadas no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP).

3.2.3 Caracterização estrutural

3.2.3.1 Difração de Raios X de Pós (DRX)

Os materiais foram caracterizados estruturalmente através da Difração de Raios X de Pós (DRX).

As análises DRX às sílicas foram realizadas no Laboratório de Difração de Raios X do Instituto Superior Técnico, recorrendo a um equipamento Bruker D8 ADVANCE Power Diffractometer, com radiação de $\text{CuK}\alpha$. Os ensaios foram realizados num intervalo de varrimento em 2θ entre 0.7° e 10° , com uma velocidade de varrimento de $0.05^\circ/\text{min}$ (2θ).

As análises DRX dos zeólitos foram realizadas no Laboratório de Análises do Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa (REQUIMTE), recorrendo a um difractor de raios X de bancada RIGAKU MiniFlex II, com tubo de Raios X de $\text{CuK}\alpha$ (39 kV/15 mA). Os ensaios foram realizados num intervalo de varrimento em 2θ entre 5° e 45° , com uma velocidade de varrimento de $0.5^\circ/\text{min}$ (2θ).

3.2.3.2 Microscopia eletrónica de transmissão (TEM)

Alguns materiais foram também caracterizados estruturalmente recorrendo à técnica de microscopia eletrónica de transmissão (TEM). Os ensaios foram realizados no MicroLab – Laboratório de Microscopia Eletrónica do Instituto de Ciência e Engenharia de Materiais e Superfície (ICEMS), no Instituto Superior Técnico, num equipamento Hitachi H8100.

3.3 Testes catalíticos

Por forma a validar a atividade dos catalisadores sintetizados neste trabalho, os mesmos foram testados na reação de alquilação de isobutano com buteno. Os testes foram realizados em dois tipos de sistema: numa fase inicial num reator de leito fixo (fase gasosa) e numa fase posterior num reator *batch* sob pressão (fase líquida), com o intuito de avaliar a performance dos catalisadores com melhores resultados em fase gasosa. Através de trabalhos publicados na literatura, é sabido que a alquilação de isobutano/buteno com catalisadores sólidos é mais favorável em fase líquida visto haver uma menor afinidade para a formação de precursores de coque, que rapidamente desativam os catalisadores, por este motivo os sistemas sob pressão são mais testados laboratorialmente [12-16, 19, 21, 23, 29-31, 33, 36-38, 83]. Assim, a utilização dos dois tipos de sistema neste trabalho servirá não só como uma validação dessas mesmas diferenças na seletividade de produtos, mas também como uma tentativa de criar uma aproximação aos sistemas atualmente utilizados nas refinarias (fase líquida).

Como reagentes utilizou-se isobutano e *trans*-2-butenos. Optou-se por utilizar o isómero *trans* da olefina por ser mais favorável na formação do isómero 2,2,4-trimetilpentano, pois tal como indicado na Secção 2.1 é um dos produtos de alquilação com maior índice de octano, e por esse motivo, um dos mais desejados.

De seguida serão descritos em detalhe os dois sistemas utilizados.

3.3.1 Sistema de reação em fase gasosa

Na literatura não existem muitas publicações no âmbito da alquilação de isobutano e olefinas utilizando sistemas em fase gasosa [23, 28]. Tal como indicado anteriormente, estes sistemas para a alquilação são pouco utilizados à escala laboratorial uma vez que há uma maior atividade para a formação de coque, devido às menores limitações difusionais externas existentes. No entanto, sendo um processo à pressão atmosférica envolve por isso um menor custo energético. Assim, torna-se interessante do ponto de vista económico encontrar um catalisador capaz de competir diretamente com os catalisadores ácidos líquidos utilizados na indústria e que apresente bons resultados à pressão atmosférica. Porém, o principal intuito da utilização deste sistema seria selecionar os melhores catalisadores para serem posteriormente testados no sistema *batch*.

3.3.1.1 Equipamento

3.3.1.1.1 Reator

Os testes em fase gasosa foram realizados num reator de leito fixo, modelo BTRS-jr da Autoclave Engineers (Figura 3.9). O reator tubular, em aço inoxidável 316, tem 0.64 cm de diâmetro interno e 15.24 cm de comprimento. O leito catalítico suportado por lã de quartzo, com cerca de 1 cm de altura.



Figura 3.9 Reator de leito fixo (Autoclave Engineers, modelo BTRS-jr)

O sistema contém 4 entradas para alimentação de gases ao reator, 1 entrada para gás de purga, 1 entrada para gás de arraste para o cromatógrafo gasoso (GC) e 1 entrada para ar comprimido (para acionamento dos atuadores das válvulas).

Na Figura 3.10 encontram-se esquematizadas as ligações do reator. Utilizaram-se apenas 3 ligações para alimentação de gases ao reator: uma para o isobutano (99.95%, Air Liquide), uma para o *trans*-2-buteno (99.0%, Praxair) e outra para o gás inerte de diluição, N₂. Os caudais volumétricos destes gases foram controlados através de controladores mássicos (MFC) da Bronkhorst especificamente calibrados para os 3 diferentes gases. Antes de entrarem no reator, os gases passam por um misturador, para homogeneizar a mistura, e posteriormente pela chamada válvula de status do reator. Esta válvula de 8 vias (Valco Instruments Co. Inc), controlada

pneumaticamente, varia entre uma posição ON e uma posição OFF. Na posição OFF, os gases de alimentação fazem *by-pass* ao reator entrando diretamente na válvula de amostragem, estando assim o reator sob purga de N_2 . Na posição ON, os gases de alimentação entram diretamente no reator e o gás de purga sai diretamente para o exterior do sistema. A válvula de amostragem (Valco Instruments Co. Inc), igualmente de 8 vias, funciona do mesmo modo que a anterior variando entre as posições LOADING e SAMPLING. Na posição LOADING, os gases que saem do reator preenchem o *loop* de amostragem (0.5 cm^3) e o gás de arraste do cromatógrafo (He) sai diretamente para a linha de transferência do GC. Na posição SAMPLING, o He arrasta o conteúdo do *loop* para a linha de transferência, para ser analisado no cromatógrafo.

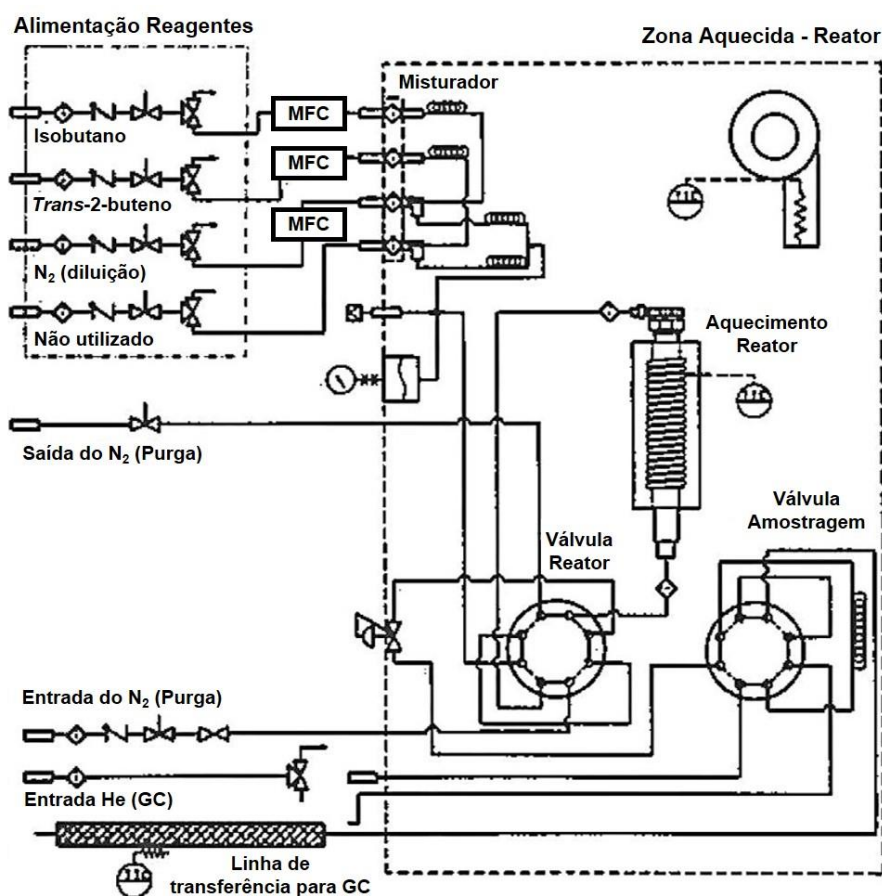


Figura 3.10 Representação esquemática do reator BTRS-jr da *Autoclave Engineers*, utilizado nos ensaios experimentais à pressão atmosférica (fase gasosa)

O reator tubular contém um sistema de aquecimento próprio com uma sonda na zona do leito de catalisador, sendo a temperatura controlada através de um controlador Eurotherm. A secção indicada na Figura 3.10 como “Zona Aquecida” é também termicamente controlada através de outro controlador Eurotherm. Logo, tanto as entradas e as saídas dos gases bem como a zona das válvulas estão todas à mesma temperatura e preferencialmente à temperatura do reator. De igual forma, a linha de transferência para o GC é também controlada termicamente, para evitar a condensação dos produtos antes de entrarem no GC.

3.3.1.1.2 Análise dos produtos

Tal como referido anteriormente, os gases provenientes do reator foram analisados num cromatógrafo gasoso (Finnigan, modelo 9001) equipado com uma coluna capilar EC-1 com 30 metros de comprimento e um detetor FID.

A identificação dos produtos foi feita com base na calibração do cromatógrafo. A concentração dos hidrocarbonetos C_5 , C_6 , C_7 foi determinada através da comparação com os padrões de isopentano (Sigma-Aldrich), 2,3-dimetilbutano (Sigma-Aldrich), n-hexano (Sigma-Aldrich) e n-heptano (Fisher Scientific). A quantificação dos isómeros de trimetilpentano foi feita com base nos padrões de 2,2,4-TMP (Sigma-Aldrich). Os restantes hidrocarbonetos C_8 e os compostos mais pesados (C_{9+}) foram quantificados por comparação ao n-octano (Sigma-Aldrich).

Na Tabela 3.4 estão resumidas as condições utilizadas no cromatógrafo gasoso para a deteção dos produtos.

Tabela 3.4 Condições operatórias do cromatógrafo gasoso e respetivo programa de temperatura

Condições	Programa Temperatura Forno
$T_{FID} - 250\text{ }^{\circ}\text{C}$	$T_{inicial} - 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ (7 min) Aquecimento a $5\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ até $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 1 min a $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ Aquecimento a $15\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ até $250\text{ }^{\circ}\text{C}$
$T_{injetor} - 250\text{ }^{\circ}\text{C}$	
$P_{coluna} = 6\text{ psi}$	
Caudal He – 2 mL/min	
Razão split – 200:1	

3.3.1.2 Procedimento experimental

Para cada reação pesou-se cerca de 200 mg de catalisador e colocou-se no interior do reator, sobre a lâ de quartzo. Antes de iniciar cada reação, os catalisadores foram pré-tratados com uma corrente de 100 cm³/min de N₂ (gás de purga) a 150 °C (sílicas, membranas e carvões) e 200 °C (zeólitos), durante 1 hora, para remover qualquer vestígio de água adsorvida na sua superfície.

Após este período, o reator era arrefecido até à temperatura escolhida para a reação, 80 °C. A esta temperatura, ajustavam-se os caudais dos gases de alimentação ao reator. A velocidade espacial relativa às olefinas (OSV) foi definida com base nos trabalhos publicados na literatura, tendo-se portanto utilizado um valor de 1 h⁻¹. Com base na OSV, o caudal volumétrico do *trans*-2-butenos foi ajustado para 1.7 cm³/min. De forma a obter uma razão molar de isobutano/2-butenos de 10:1 no interior do reator, o caudal volumétrico utilizado para o isobutano foi 25.8 cm³/min. A mistura foi diluída com uma corrente de N₂ ajustada de modo a perfazer um caudal total de 100 cm³/min.

Após a estabilização da temperatura do forno do cromatógrafo, dava-se início à reação através da mudança de posição da válvula de *status* do reator, saindo o reator do modo “purga” para o modo “reação”. Acionando a válvula de amostragem, eram enviadas amostras para o cromatógrafo gasoso (previamente calibrado, ver anexo 7.3) aproximadamente aos 2, 10, 20, 40 e 60 minutos de reação e posteriormente de 40 em 40 minutos até ao final da reação (até se atingir um estado estacionário), ao mesmo tempo que se iniciava o programa de temperatura do GC.

A performance dos catalisadores foi comparada com base em 3 parâmetros fundamentais: a conversão de *trans*-2-butenos, a seletividade dos produtos de alquilado (divididos em 4 categorias: hidrocarbonetos C₅-C₇, trimetilpentanos (TMP), outros hidrocarbonetos C₈ (exceto TMP) e hidrocarbonetos C₉+) e a atividade do catalisador para a conversão de *trans*-2-butenos. Estes parâmetros foram determinados ao longo do tempo com base nos resultados obtidos através do cromatógrafo gasoso. Assim, para cálculo da conversão de *trans*-2-butenos, seletividade dos produtos (distribuição do alquilado) e atividade dos catalisadores foram utilizadas as seguintes expressões:

$$x_{trans-2-butenos}(\%) = \left(1 - \frac{A_{trans-2-butenos}}{A_{trans-2-butenos_0}}\right) \times 100$$

Equação 25

$$S_i(\%) = \frac{massa_i}{massa\ total\ produtos} \times 100, \text{ com } i = C_5 - C_7, TMP, \text{ outros } C_8 \text{ e } C_{9+}$$

Equação 26

$$atividade_{cat} (mmol.g_{cat}^{-1}.min^{-1}) = \frac{x_{t-2-buteno}(\%) \times F_{t-2-buteno_0}(mol/min) \times 1000}{m_{cat}(g) \times 100}$$

Equação 27

Em que $x_{trans-2-buteno}$ corresponde à conversão de *trans*-2-buteno ao longo do tempo de reação, $A_{trans-2-buteno}$ corresponde à área integrada dos picos do GC para o *trans*-2-buteno, $A_{trans-2-buteno_0}$ à área do pico correspondente à concentração de *trans*-2-buteno à entrada do reator, S_i corresponde à seletividade/distribuição da gama de produtos i no alquilado, $massa_i$ corresponde à massa da gama de produtos i obtida através dos picos do GC, $F_{t-2-buteno_0}$ identifica o caudal molar inicial do *trans*-2-buteno e m_{cat} designa a massa de catalisador utilizado na reação.

De igual forma para comparação, foi determinada a produtividade dos catalisadores. Esta foi definida como a capacidade do catalisador em produzir determinada gama de produtos por massa de catalisador utilizado. Foi determinada através da integração das curvas de produção dos produtos ao longo do tempo e dividida em 3 gamas de produtos: C₅-C₈ (excluindo TMP), TMP e C₉₊.

De modo a verificar a influência da temperatura na conversão do 2-buteno, na qualidade do alquilado (influenciada pela seletividade em TMP ou DMH), bem como na desativação através da deposição de coque, foram realizadas reações de alquilação a 100 e 120 °C.

Foi feito também um estudo relativo à influência da velocidade espacial relativa às olefinas (OSV) nos resultados catalíticos, tendo-se testado a alquilação com velocidades espaciais de 0.42, 0.21 e 0.12 h⁻¹, alterando-se a massa de catalisador utilizado, 0.35, 0.5 g e 1 g, respetivamente.

3.3.2 Reator tipo *slurry* (fase líquida)

Tal como referido anteriormente, de modo a aproximar os catalisadores sintetizados à realidade industrial atualmente utilizada nas refinarias e de forma a verificar o comportamento dos mesmos em relação à fase gasosa, os catalisadores foram testados na reação de alquilação em fase líquida. Para isso recorreu-se a um reator *batch* a operar sob pressão, de modo a manter o meio reacional líquido.

3.3.2.1 Equipamento

Os ensaios foram efetuados num reator em aço inox 316, da Parr Instrument Company, modelo 4567. Toda a montagem experimental utilizada nos testes catalíticos em fase líquida foi instalada de raiz, sendo a mesma posteriormente otimizada. O processo de instalação e otimização da unidade teve a duração aproximada de 3 meses. A montagem utilizada está representada na Figura 3.11.

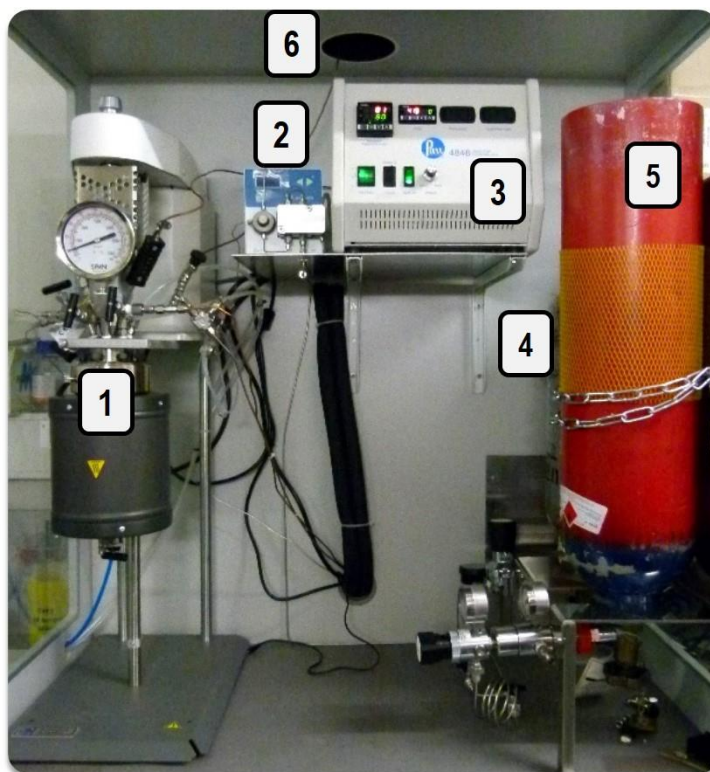


Figura 3.11 Montagem experimental para as reações de alquilação em fase líquida: 1 – Reator Parr (Modelo 4567) em aço inox; 2 – Bomba HPLC; 3 – Caixa de controlo (agitação e temperatura); 4 – *trans*-2-butenos (~2 bar); 5 – isobutano (~2 bar); 6 – campânula de exaustão.

Os reagentes, *trans*-2-butenos (4) e isobutano (5) eram alimentados ao reator (1) através do auxílio de uma bomba de HPLC da Knauer, Smartline Pump 100 (2). A temperatura do reator e a velocidade de agitação eram controladas através de uma caixa de controlo, modelo 4848 da Parr Instrument Company (3). Por motivos de segurança, a montagem experimental foi instalada no interior de uma campânula fechada, como sistema de exaustão (6), com extração constante da atmosfera envolvente para o exterior.

O efluente do reator foi analisado com o recurso a um cromatógrafo gasoso, Dani Instruments, modelo GC 1000, equipado com a mesma coluna capilar utilizada em fase gasosa e igualmente com um detetor FID. A cabeça da bomba de HPLC foi termostaticada com o recurso a um banho termostático Julabo.

Como reagentes utilizou-se, tal como em fase gasosa, *trans*-2-butenos (Praxair, 99.0%) e isobutano (Air Liquide, 99.95%). Devido ao volume do reator (450 mL, com um mínimo operacional de 150 mL) e de forma a evitar um uso excessivo de gases pressurizados, utilizou-se *n*-heptano como solvente do meio reacional, uma vez que se trata de um reagente inerte na presença de um catalisador sólido ácido, com uma diluição de cerca de 12.7%v/v (131 mL de *n*-heptano para 19 mL de mistura de reagentes, num total de 150 mL).

3.3.2.2 Procedimento Experimental

Inicialmente, antes de cada reação, o banho termostático foi estabilizado a uma temperatura de 0 °C. A esta temperatura é possível manter os gases (isobutano e *trans*-2-butenos) liquefeitos à pressão de saída da garrafa (cerca de 2 bar) na cabeça da bomba de HPLC.

Introduziu-se cerca de 1 g de catalisador no reator, juntamente com 131 mL de *n*-heptano. O reator (autoclave) foi devidamente fechado com o auxílio de 6 parafusos e a manta de aquecimento foi colocada à altura do reator. Ligou-se a agitação (ligando também a água de arrefecimento do rotor, para evitar o sobreaquecimento do mesmo) e ajustou-se a uma velocidade de 400 rotações por minuto (rpm).

Uma vez que a bomba de HPLC necessita de “vencer” uma pressão à saída, foi necessário pressurizar previamente o reator até cerca de 7-8 bar, utilizando N₂. Com a temperatura do banho à temperatura estável de 0 °C, o isobutano foi primeiramente introduzido no reator. A bomba de HPLC foi previamente calibrada com o recurso a

uma balança semi-analítica, de forma a obter o tempo necessário para se atingir uma determinada massa de reagente com um caudal constante de alimentação. Assim, estabeleceu-se uma massa de *trans*-2-buteno por massa de olefina de 1 g_{cat}/g_{2-but}, e mantendo a razão molar isobutano/olefina, utilizada em fase gasosa, de 10, a massa necessária de isobutano foi cerca de 10.37 g (12 minutos a 2 mL/min). Ao fim deste tempo, a válvula de entrada do reator foi fechada e alterou-se a temperatura do mesmo para 80 °C (temperatura de reação), verificando-se a subida da pressão. Assim que a temperatura estabilizou, a pressão do reator foi ajustada, com N₂, para cerca de 21 bar. Seguidamente iniciou-se a introdução do *trans*-2-buteno no reator (1.0 g, 1.3 minutos a 1 mL/min), considerando-se o início da reação o instante final da introdução da quantidade desejada da olefina.

Foram recolhidas amostras *in-line* no início da reação, ao fim de 5 minutos, e posteriormente de 40 em 40 minutos. Na recolha de cada amostra, abriu-se a válvula de saída do reator (efluente proveniente do tubo de pesca no interior do mesmo, com um filtro de partículas de 10 µm) que segue para a válvula de injeção do GC, preenchendo-se o *loop* interno de 1 µL da válvula de injeção (Valco Instruments Co. Inc). Com o auxílio de um regulador *back-pressure* (BPR), com uma pressão de referência, ajustada com N₂, ligeiramente acima da pressão registada no interior do reator, a pressão na linha foi preservada e o efluente mantido em fase líquida.

As condições utilizadas no GC foram idênticas às utilizadas em fase gasosa. Desta forma, com a temperatura do forno do GC estabilizada a 30 °C, injetou-se a amostra no mesmo acionando a válvula de injeção (mudança da posição LOADING para SAMPLING, tal como anteriormente). Assim, o conteúdo do *loop* foi arrastado pela corrente de He e iniciou-se o programa de temperatura do cromatógrafo. Todo este processo foi repetido para a recolha de cada amostra.

O cromatógrafo foi calibrado de forma idêntica ao processo em fase gasosa.

A performance dos catalisadores foi comparada através do cálculo da conversão de *trans*-2-buteno ao longo do tempo de reação e da sua seletividade para a produção de C₅-C₇, TMP, outros C₈ e C₉₊. Estes parâmetros foram determinados de forma análoga aos testes em fase gasosa.

3.4 Estudos de estabilidade e desativação

Um dos principais objetivos deste trabalho, para além de sintetizar catalisadores sólidos capazes de competir com os atuais catalisadores líquidos utilizados nas

unidades de alquilação nas refinarias, consistia no desenvolvimento de métodos de regeneração dos catalisadores após a sua desativação.

Nos catalisadores zeolíticos, a grande causa da sua desativação na alquilação de isobutano e buteno deve-se à deposição de coque na sua estrutura porosa [17, 24, 39, 40, 152]. Assim, como método de regeneração deste tipo de catalisadores, recorreu-se à queima do coque em ar reconstituído K ($21\%O_2 / 79\%N_2$).

A quantidade do coque depositado nos catalisadores foi determinada com o recurso a Oxidação a Temperatura Programada. A composição destes depósitos foi determinada através de injeções manuais no cromatógrafo gasoso, após destruição do material com fonte de sílica recorrendo a ácido fluorídrico (40%, Sigma-Aldrich).

3.4.1 Análise do coque

Para determinar o tipo e a quantidade de coque depositado nos catalisadores (exceto nos materiais de carbono) recorreu-se à técnica descrita no Capítulo 3.2.2.5.3. Através da queima do coque em ar, para além da quantidade depositada do mesmo, é possível identificar a temperatura à qual o coque é totalmente eliminado da superfície dos catalisadores. Com base nesta temperatura, foram efetuados testes de regeneração. Para além da queima do coque, a composição do mesmo foi determinada através da análise em GC. Após dissolução da estrutura do catalisador com HF e após evaporação do ácido, o resíduo restante foi dissolvido em CH_2Cl_2 e a mistura foi analisada num cromatógrafo gasoso.

3.4.2 Regeneração de catalisadores

Tendo em consideração os resultados de TPO, foi efetuada a regeneração dos catalisadores zeolíticos através da queima do coque em ar.

Os catalisadores desativados foram colocados num forno horizontal, com um caudal de ar de $100\text{ cm}^3/\text{min}$ e aquecidos até à temperatura escolhida a $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, permanecendo a essa temperatura durante 1 hora. Após a regeneração, pesava-se o catalisador restante, adicionando a quantidade necessária de um *make-up* de catalisador fresco até se obter a quantidade de catalisador para cada reação. Foram efetuados 3 ciclos de reação/regeneração para determinadas amostras.

As propriedades texturais dos catalisadores antes e após as regenerações foram avaliadas através da adsorção de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$.

4 Resultados e discussão

Neste capítulo serão apresentados os resultados da caracterização dos materiais e dos testes catalíticos, obtidos durante a execução deste trabalho bem como a discussão dos mesmos.

Numa fase inicial do trabalho pretendia-se aumentar a acidez e a força ácida dos materiais através da introdução de grupos sulfônicos na sua estrutura. Desta forma, foram sintetizadas sílicas mesoporosas com grupos sulfônicos incorporados no interior dos poros. Posteriormente, desenvolveram-se membranas poliméricas com grupos sulfônicos, utilizadas em trabalhos publicados por outros autores como catalisadores em reações de esterificação, substituindo H_2SO_4 líquido.

De modo a tirar partido da mesoporosidade dos xerogéis de carbono e do custo reduzido da sua síntese, foi igualmente testada a incorporação de grupos sulfônicos na sua superfície.

Numa abordagem diferente ao tipo de acidez dos catalisadores, foram aplicados tratamentos de dessilicação a zeólitos Y (comerciais e sintetizados), para verificar a influência do tipo de centros ácidos na atividade dos catalisadores para a alquilação e na respetiva seletividade para os produtos.

Todos os materiais foram submetidos aos testes de alquilação com isobutano e *trans*-2-butenos no sistema em fase gasosa (reator de leito fixo) e no sistema em fase líquida (reator *batch* sob pressão).

4.1 Sílicas mesoporosas

4.1.1 Caracterização

As sílicas mesoporosas sintetizadas foram submetidas a diversas técnicas de caracterização: textural, estrutural e química.

As suas propriedades texturais, nomeadamente a área específica dos materiais, o volume e o tamanho de poros foram obtidos recorrendo às isotérmicas de adsorção/desorção de N_2 . Na Figura 4.1 encontram-se representadas as isotérmicas correspondentes à amostra de MCM-41 calcinada e com grupos sulfônicos na superfície (método pós-síntese e método de co-condensação).

Pode-se observar que as amostras apresentam todas isotérmicas do tipo IV, características de materiais com poros na gama dos mesoporos e macroporos, tal como era esperado. Verifica-se que a introdução de grupos sulfônicos pelo método pós-síntese não altera a distribuição de poros da sílica, porém o método de síntese direta reduz significativamente o ponto de inflexão das isotérmicas, evidenciando uma alteração da configuração da estrutura da sílica pela introdução dos grupos sulfônicos durante a sua síntese.

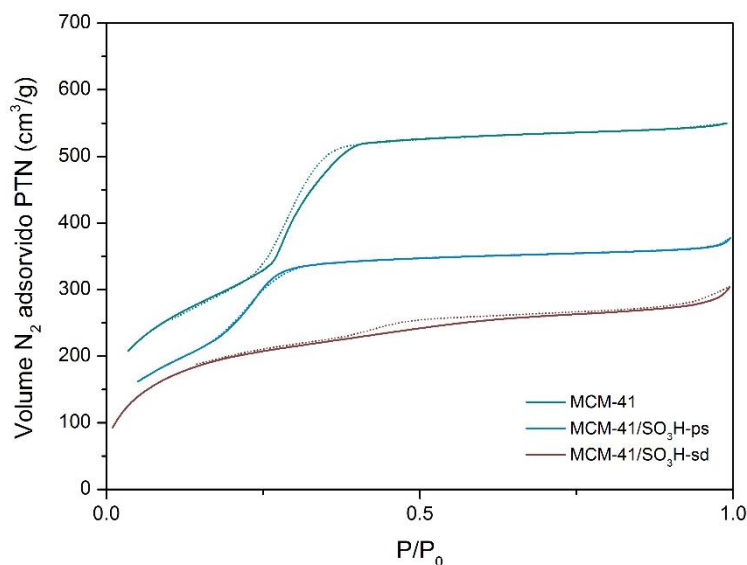


Figura 4.1 Isotérmicas de adsorção e desorção de N_2 na amostra de sílica MCM-41 calcinada e sulfonada (pós-síntese e síntese direta)

De igual forma, foram determinadas as isotérmicas de adsorção e desorção de azoto para as amostras SBA-15 sem grupos sulfônicos e com grupos sulfônicos introduzidos através do método de co-condensação, estando representadas na Figura 4.2. Ambas as isotérmicas são do tipo IV, tal como esperado, sendo que a introdução de grupos sulfônicos evidencia um menor volume de poros disponível e com um diâmetro menor, pelo volume de N_2 adsorvido e pela diminuição da zona de histerese, respetivamente.

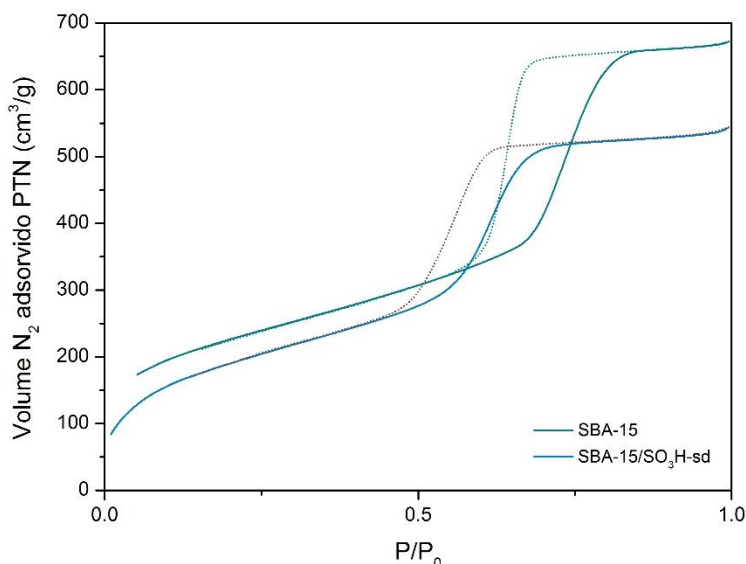


Figura 4.2 Isotérmicas de adsorção e desorção de N_2 na amostra de sílica SBA-15 calcinada e sulfonada (síntese direta)

Na Tabela 4.1 encontram-se resumidos os valores de área específica (S_{BET} e S_{meso}), diâmetro (d_p) e volume dos poros (V_p , V_{micro} , V_{meso}), obtidos a partir das curvas de adsorção e desorção, para as sílicas sintetizadas. Pode-se verificar que a amostra MCM-41 apresenta uma área específica elevada (comparável às áreas encontradas para este material na literatura [93, 98, 100]), no entanto com a introdução dos grupos sulfônicos há uma diminuição da área específica e do diâmetro dos poros (como era esperado).

Para a amostra SBA-15, esta apresenta uma área específica inferior às anteriores, mas verifica-se que o diâmetro dos poros e o volume disponível dos mesmos é superior aos de MCM-41. Tal facto deve-se ao tipo de *template* utilizado, as moléculas de Pluronic® P-123 são maiores que as de $C_{16}TMABr$, pelo que originam poros de maior diâmetro.

A introdução de grupos sulfônicos praticamente não afeta a área mesoporosa das sílicas (S_{meso}). No entanto, o volume de microporos (V_{micro}) diminui com a introdução dos grupos no interior dos poros das sílicas. Para além disso, o diâmetro médio dos poros diminui após sulfonação.

Tabela 4.1 Propriedades texturais das sílicas mesoporosas sintetizadas, obtidas a partir das isotérmicas de adsorção e desorção de N₂ a -196 °C

Amostra	S_{BET}¹⁰ (m²/g)	S_{meso}¹¹ (m²/g)	V_{poro}¹² (cm³/g)	V_{micro}¹¹ (cm³/g)	V_{meso}¹³ (cm³/g)	d_p¹⁴ (nm)
MCM-41	1070	1036	0.85	0.01	0.84	3.2
MCM-41/SO ₃ H-ps	863	863	0.59	0.00	0.59	2.7
MCM-41/SO ₃ H-sd	757	649	0.47	0.03	0.44	2.7
SBA-15	792	676	1.04	0.05	0.99	5.9
SBA-15/SO ₃ H-sd	705	705	0.84	0.00	0.84	4.8

As sílicas foram caracterizadas estruturalmente através da difração de raios-X (DRX). Na Figura 4.3 (à esquerda) encontram-se representados os difractogramas correspondentes às amostras MCM-41 antes e após introdução de grupos sulfônicos (pós-síntese). Para a amostra MCM-41 calcinada, esta apresenta o aspeto típico de um difractograma deste tipo de sílicas.

A intensidade do pico (100), a cerca de 2.2 ° em 2θ para o MCM-41 calcinado, diminui ligeiramente com a introdução de grupos mercaptopropil, havendo também um ligeiro desvio deste pico para um ângulo superior levando à conclusão que existe uma ligeira diminuição do tamanho dos poros, como era expectável [93, 153].

O mesmo fenómeno é observado nos difractogramas das amostras SBA-15 (calcinada e sulfonada), representados na Figura 4.3 (à direita). A introdução de grupos sulfônicos leva a um desvio do pico (100), a cerca de 0.9° em 2θ na amostra calcinada, para um ângulo ligeiramente superior na amostra sulfonada [37].

A intensidade do pico (100) reduz significativamente, concluindo-se que a introdução de grupos sulfônicos pelo método de co-condensação afeta a estrutura das sílicas.

¹⁰ Obtido pelo método BET

¹¹ Obtido através do método *t*

¹² Volume N₂ adsorvido a P/P₀ = 0.99

¹³ $V_{meso} = V_{poro} - V_{micro}$

¹⁴ Diâmetro médio de poro calculado seguindo uma geometria cilíndrica: $4V/A$, onde V corresponde a V_{meso} e A a S_{meso}

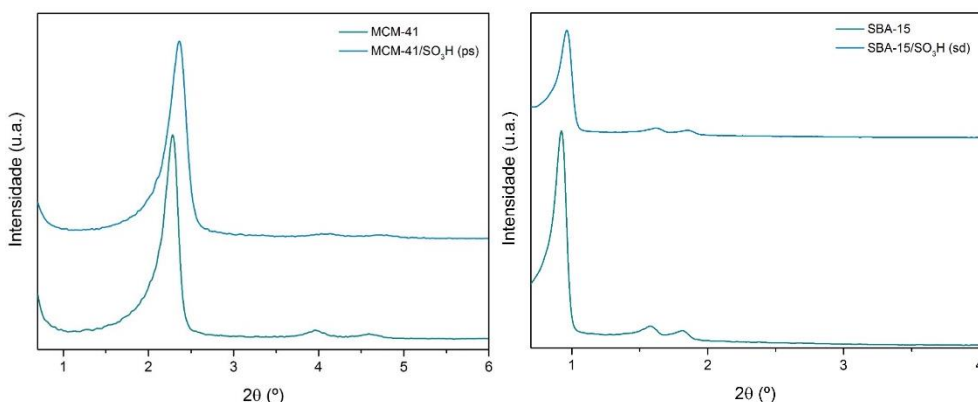


Figura 4.3 Difractograma de Raios-X das sílicas mesoporosas: MCM-41 e MCM-41/SO₃H-ps (à esquerda); SBA-15 e SBA-15/ SO₃H-sd

As propriedades ácidas das amostras, determinadas através de titulações ácido-base, e o teor de enxofre, e consequentemente o teor de grupos sulfônicos, determinado por ICP-AES, estão resumidos na Tabela 4.2. Como seria previsível, a introdução de grupos sulfônicos confere às sílicas alguma acidez, verificando-se que, para a amostra MCM-41, a incorporação de grupos sulfônicos durante a síntese da sílica origina uma superfície mais ácida uma maior densidade de centros ácidos (apesar da menor área específica).

Tabela 4.2 Propriedades químicas das sílicas mesoporosas sintetizadas

Amostra	Acidez Total ¹⁵ (mmol H ⁺ /g)	Dens. Centros Ácidos ¹⁶ (μmol _{H⁺} /m ²)	S ¹⁷ (mmol/g)
MCM-41	0.00	0.00	-
MCM-41/SO ₃ H-ps	1.04	1.21	n.d.
MCM-41/SO ₃ H-sd	1.54	2.03	2.59
SBA-15	0.00	0.00	-
SBA-15/SO ₃ H-sd	1.59	2.26	1.19

¹⁵ Determinado por titulação com NaOH

¹⁶ Calculada para a área superficial BET (S_{BET})

¹⁷ Obtido por análise ICP-AES ao enxofre

Relativamente ao enxofre da estrutura, e considerando que todos os grupos tiol da superfície da sílica foram oxidados a grupos sulfónicos, verifica-se que para a amostra MCM-41 o teor de grupos sulfónicos é relativamente superior ao número de centros ácidos. Este facto pode ser justificado pela fraca precisão do método de determinação da acidez utilizado, ou pela inacessibilidade de alguns grupos de enxofre da superfície, gerada durante a síntese.

A Figura 4.4 apresenta imagens de TEM para a amostra MCM-41 calcinada. Nestas imagens é possível visualizar o alinhamento dos poros da sílica num corte longitudinal (A) bem como a sua disposição hexagonal (B). A incorporação dos grupos sulfónicos durante a síntese da sílica não altera a disposição dos poros unidimensionais, tal como se pode visualizar na Figura 4.5.

Na Figura 4.6 e na Figura 4.7 estão representadas as imagens de microscopia eletrónica de transmissão para a amostra SBA-15 calcinada e SBA-15/SO₃H (síntese direta), respetivamente. Nestas imagens pode-se verificar o alinhamento dos poros e a sua disposição hexagonal, tal como na sílica MCM-41. No entanto, observa-se que o tamanho dos poros é superior na amostra SBA-15 tal com concluído anteriormente pelas propriedades texturais, devido à dimensão do *template* (surfactante) utilizado na síntese destas sílicas.

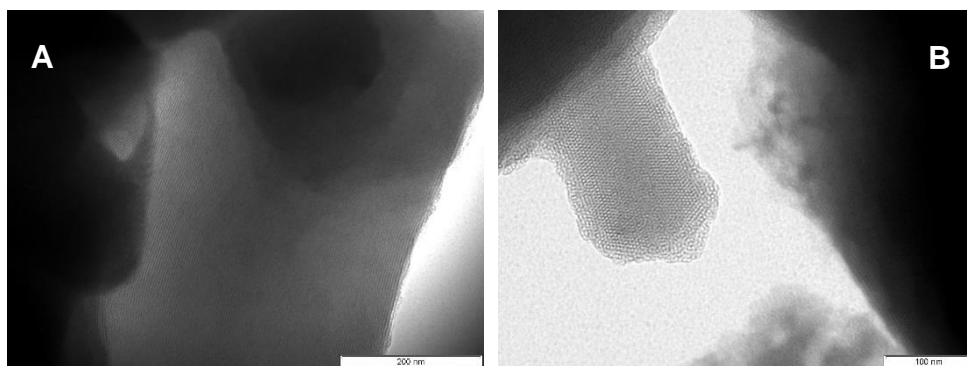


Figura 4.4 Imagens de Microscopia Eletrónica de Transmissão (TEM) da amostra de MCM-41 calcinado (A – longitudinal; B – transversal)

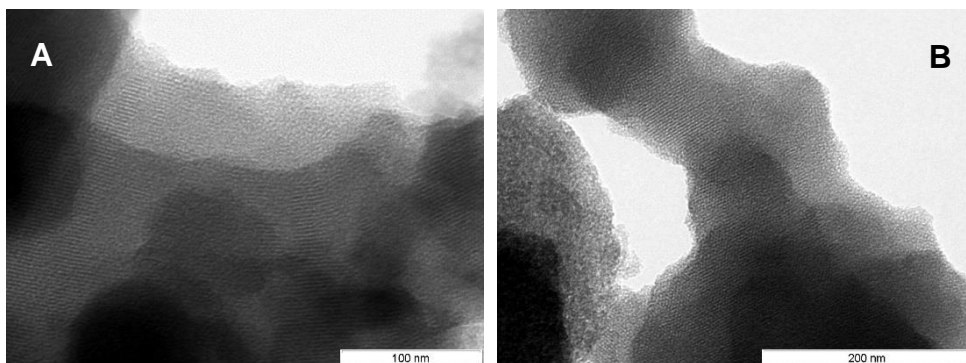


Figura 4.5 Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) da amostra de MCM-41/SO₃H-sd (A – longitudinal; B – transversal)

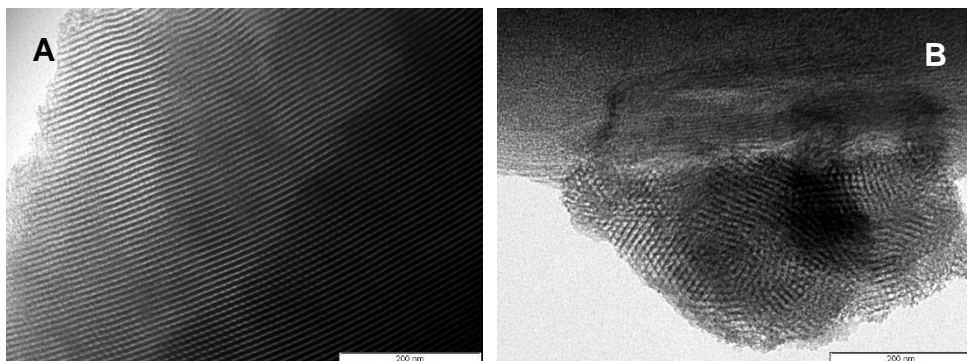


Figura 4.6 Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) da amostra de SBA-15 calcinado (A – longitudinal; B – transversal)

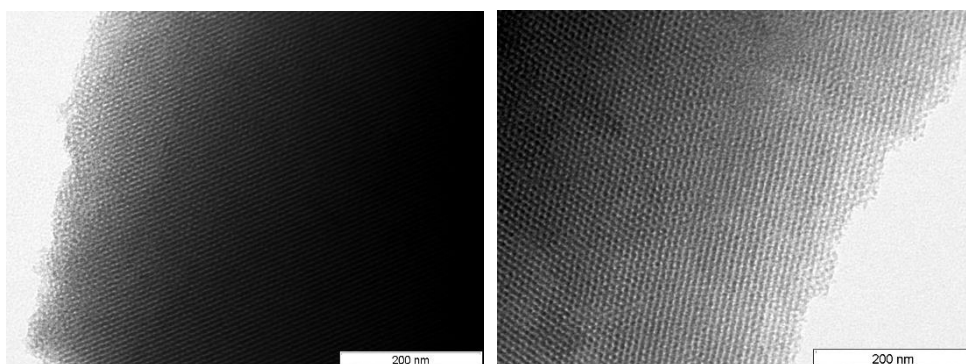


Figura 4.7 Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) da amostra de SBA-15/SO₃H-sd (A – longitudinal; B – transversal)

Com o objetivo de analisar a estabilidade da estrutura e dos grupos sulfônicos com a temperatura, as sílicas mesoporosas com e sem grupos sulfônicos incorporados na sua superfície foram submetidas a testes de termogravimetria (TG) sob atmosfera de azoto.

Na Figura 4.8 estão representados os diagramas de TG e respectivas derivadas (DTG) para as amostras MCM-41 calcinada e sulfonada (através dos dois diferentes métodos). Pode-se verificar que para a amostra calcinada, a estrutura sofre uma ligeira decomposição (cerca de 2% m/m) a partir dos 500 °C. Nas amostras sulfonadas, pode-se verificar que há uma considerável perda de massa entre os 200 e os 450 °C relacionada com a decomposição dos grupos sulfônicos. Para além disso, constata-se que o método de síntese direta permite uma maior incorporação de grupos sulfônicos (tal como visto anteriormente pelos resultados de ICP-AES), pela maior perda de massa verificada nesta amostra. Nas amostras sulfonadas pode ainda verificar-se a presença de uma perda de massa acima dos 450 °C que pode ser associada à libertação de água resultante da condensação de grupos silanol da estrutura da sílica, sendo mais acentuada na amostra sulfonada por co-condensação devido à libertação do *template* que eventualmente ficou no interior da estrutura porosa, resultante de uma remoção com etanol não totalmente eficaz [93].

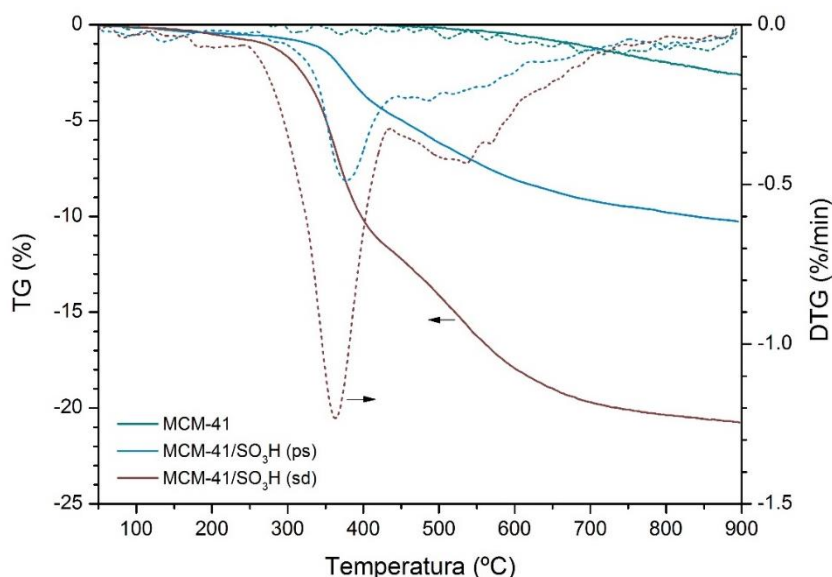


Figura 4.8 Termogramas (TG e DTG) das amostras MCM-41 calcinada e sulfonada (pós-síntese e síntese direta)

O mesmo comportamento pode ser observado para a sílica SBA-15 calcinada e sulfonada pelo método de síntese direta (Figura 4.9). A partir dos 250 °C ocorre a liberação dos grupos sulfônicos, cerca de 12% de perda de massa considerando o centro do pico, cerca do dobro do teor libertado nas amostras MCM-41 sulfonadas. Após os 450 °C a perda de massa estará também associada à condensação dos grupos silanol (Si-O-H) e à presença de surfactante no interior da sílica.

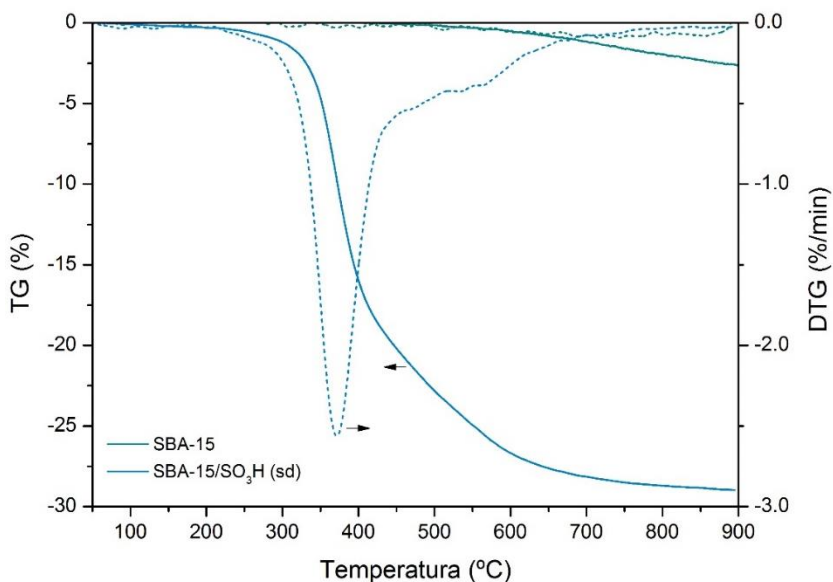


Figura 4.9 Termogramas (TG e DTG) das amostras SBA-15 calcinada e sulfonada (síntese direta)

4.1.2 Testes catalíticos

Nas reações realizadas em fase gasosa no reator de leito fixo, foi possível verificar que nenhuma das sílicas mesoporosas sintetizadas com grupos sulfônicos apresentou atividade na reação de alquilação de isobutano com *trans*-2-buteno, uma vez que não foram detetados quaisquer produtos da fração C₅₊. Para além disso, comprovou-se através de termogravimetria em ar (resultados não apresentados) que os materiais não apresentavam sinais de deposição de coque na sua superfície.

Verificou-se ainda que ocorria uma ligeira variação da concentração de *trans*-2-buteno no início da reação, que se comprovou ser apenas devido à adsorção dos reagentes na superfície através da reutilização dos catalisadores usados.

Os resultados dos testes de acidez dos materiais realizados (Tabela 4.2) permitem concluir que as sílicas com grupos sulfônicos apresentam uma acidez relativamente forte, portanto a ausência de atividade para a reação de alquilação não estará relacionada com a acidez do catalisador, mas talvez por outros fatores que estarão a impedir que a reação ocorra.

Segundo E. I. Basaldella *et al.* [154], uma das principais razões poderá ser uma densidade de centros ácidos insuficiente para iniciar a reação de alquilação (adição de próton à olefina). Outro motivo poderá estar relacionado com a hidrofília da superfície, que consequentemente impede a ativação dos butenos e do isobutano. Esta observação foi comprovada por Shen *et al.*, uma vez que verificaram que com a modificação do caráter hidrofílico da superfície, através do “bloqueio” dos grupos OH da superfície e consequente diminuição da densidade dos silanóis da superfície da sílica, esta tornava-se hidrofóbica e a atividade para alquilação aumentava [37, 38].

Apenas a alteração da superfície hidrofílica das sílicas mesoporosas sintetizadas para um caráter hidrofóbico permitiria verificar a existência ou não de alterações na atividade para alquilação de isobutano e butenos.

Os mesmos catalisadores foram testados em fase líquida, no reator *batch*, observando-se de igual forma a ausência da formação de produtos, não havendo qualquer deposição de coque, ou qualquer outro hidrocarboneto, na superfície dos mesmos (comprovado por TG em ar).

4.2 Membranas poliméricas

Tal como referido anteriormente no Capítulo 3, foram sintetizadas membranas poliméricas funcionalizadas com grupos sulfónicos, que têm sido ultimamente reportadas na literatura como outro tipo de catalisadores substitutos de H_2SO_4 líquido. De seguida apresentam-se os resultados da sua caracterização e da sua utilização com catalisadores para a alquilação.

4.2.1 Caracterização

As membranas foram caracterizadas texturalmente através da adsorção de azoto a $-196\text{ }^\circ\text{C}$. A partir das isotérmicas de adsorção e desorção (não apresentadas) concluiu-se que as membranas PVA/SSA10 e PVA/SSA20 são materiais não porosos, com uma área de superfície bastante reduzida (cerca de $1\text{ m}^2/\text{g}$).

De forma a analisar a sua acidez (associada aos grupos sulfónicos incorporados na superfície), as amostras PVA/SSA foram analisadas por desorção a temperatura programada (TPD), nas quais através de um espectrómetro de massa se seguiu a massa de SO_2 e desta forma se determinou o teor de grupos sulfónicos. Na Figura 4.10 e na Figura 4.11 estão representadas, respetivamente, as curvas de TPD das amostras PVA/SSA10 e PVA/SSA20. Pode-se verificar que em ambos os casos há um comportamento idêntico das curvas, iniciando-se a libertação de SO_2 , originado pela decomposição dos grupos sulfónicos da superfície, a partir dos $200\text{ }^\circ\text{C}$ até aos $400\text{ }^\circ\text{C}$. Tal como esperado, o sinal é mais intenso na amostra PVA/SSA20, na qual se utilizou uma maior quantidade de ácido sulfosuccínico, portanto gerando um maior teor de grupos sulfónicos após a reação de esterificação.

Na Figura 4.12 apresentam-se os diagramas de termogravimetria e as respetivas derivadas, para as duas amostras de PVA/SSA com diferentes teores de ácido. Tal como na análise por TPD, há uma perda de massa entre os $200\text{ }^\circ\text{C}$ e os $350\text{ }^\circ\text{C}$ associada à libertação de SO_2 por decomposição dos grupos sulfónicos na superfície, verificando-se uma perda superior para a amostra PVA/SSA20, como era previsto. Um outro pico de menor intensidade de perda de massa surge entre os $450\text{ }^\circ\text{C}$ e os $550\text{ }^\circ\text{C}$ e está relacionado com a decomposição da estrutura da membrana PVA.

A acidez total das amostras foi determinada através de titulações com HCl após 48 horas sob agitação com NaOH.

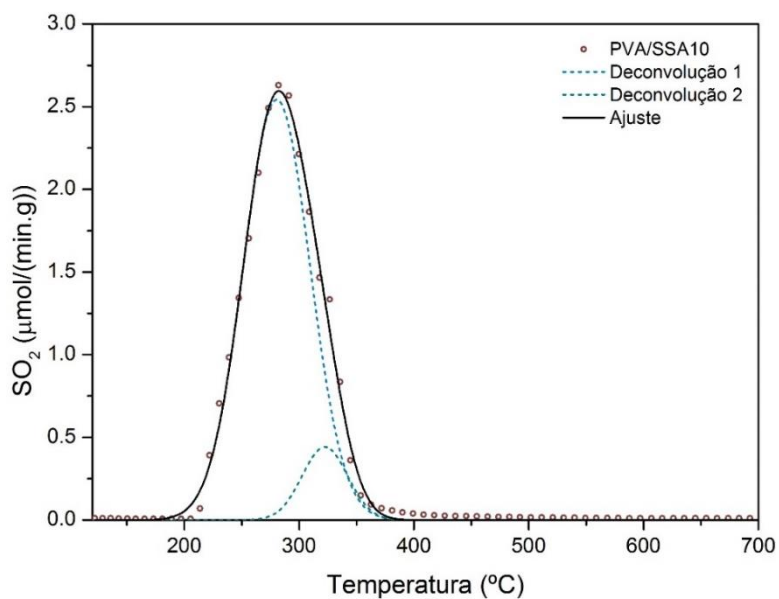


Figura 4.10 Curva de TPD, seguindo-se o sinal de SO_2 com recurso a um MS, para a amostra PVA/SSA10

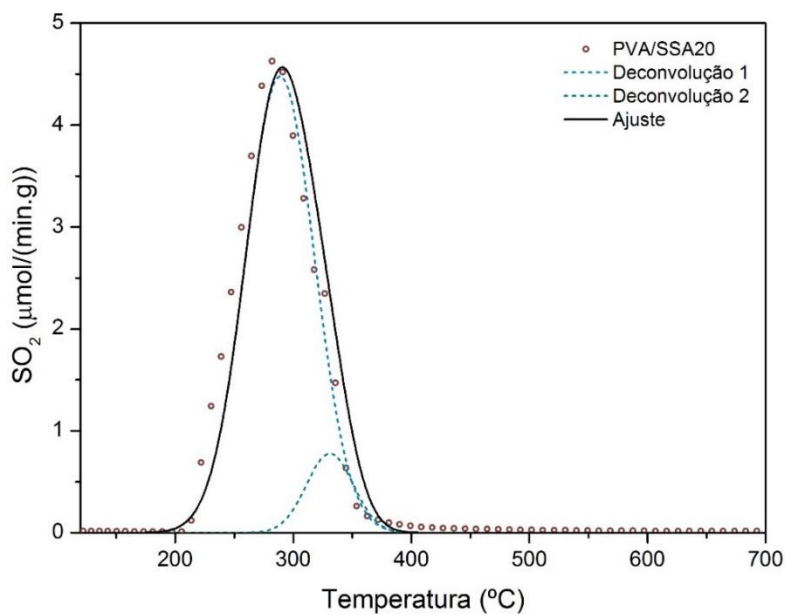


Figura 4.11 Curva de TPD, seguindo-se o sinal de SO_2 com recurso a um MS, para a amostra PVA/SSA20

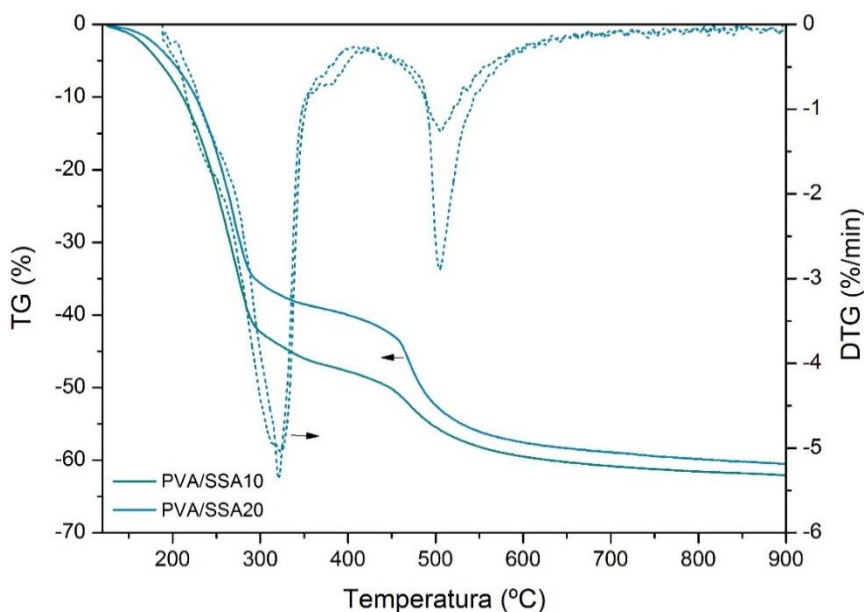


Figura 4.12 Diagramas de termogravimetria (TG e DTG) das membranas PVA/SSA10 e PVA/SSA20

Na Tabela 4.3 estão resumidos os valores para a acidez total, bem como os teores de grupos sulfônicos obtidos por TPD, pela análise das curvas de TG e por análise elementar ao enxofre. Analisando os resultados no global, observa-se que tanto a acidez como o teor de grupos SO_3H é maior quanto maior for o teor de ácido sulfosuccínico usado, como seria lógico. Os valores da acidez (centros ácidos de Brönsted) são muito semelhantes aos teores de grupos sulfônicos, comprovando que nestes materiais a acidez é quase na totalidade consentida pela presença dos grupos de enxofre.

Tabela 4.3 Acidez total e teor de grupos sulfônicos nas membranas PVA, obtido por TPD, TG e por análise elementar CHNS

	Acidez Total ¹⁵ (mmol/g)	SO ₃ H (mmol/g)		
		TPD ¹⁸	TG ¹⁹	AE ²⁰
PVA/SSA10	4.35 ± 0.12	4.45	5.77	4.12
PVA/SSA20	6.01 ± 0.06	6.43	6.87	5.96

¹⁸ Obtido por TPD através da comparação com um padrão de sulfanilamida

¹⁹ Considerando a mesma gama de temperaturas em que é detetado SO_2 no TPD

²⁰ Obtido por análise elementar CHNS

4.2.2 Testes catalíticos

Apesar das fracas propriedades texturais, este tipo de materiais, tal como as resinas Nafion® ou Amberlyst®, demonstram uma acidez bastante elevada pela presença de grupos sulfônicos. Havendo já alguns trabalhos publicados nos quais se utilizam este tipo de materiais como catalisadores substitutos de H_2SO_4 [101, 104, 106-108], a acidez elevada poderia ser um fator determinante para a reação de alquilação. Porém, as amostras PVA/SSA10 e PVA/SSA20 foram testadas em fase gasosa e em fase líquida, reduzidas a partículas entre 0.3 e 0.5 mm, e tal como as sílicas com grupos sulfônicos não apresentaram qualquer atividade para a conversão de *trans*-2-buteno e conseqüentemente não se formaram nenhuns produtos de alquilação.

Esta ausência de atividade pode estar relacionada com a baixa área de superfície, pelo que as moléculas de buteno e isobutano ao não adsorver nos centros ácidos, não reagem entre si. A complexidade da estrutura das membranas poliméricas pode ser também uma das causas para esta inatividade.

4.3 Materiais de carbono

Os materiais de carbono sintetizados e submetidos a pós-tratamentos (xerogéis de carbono e carvões ativados) foram caracterizados texturalmente e quimicamente recorrendo a diversas técnicas. Os materiais foram posteriormente testados como catalisadores na reação de alquilação de isobutano e *trans*-2-buteno em fase gasosa e em fase líquida.

4.3.1 Caracterização

4.3.1.1 Xerogéis de carbono com grupos sulfônicos

O xerogel de carbono sintetizado a pH 6.0 e carbonizado a 800 °C (CX6.0-800) foi caracterizado texturalmente através da adsorção de N₂ a -196 °C. As condições ótimas para a incorporação de grupos sulfônicos nos materiais de carbono foram determinadas (Anexo 7) e concluiu-se que as melhores condições para o tratamento com ácido sulfúrico seriam utilizar ácido concentrado (~18 M) e uma temperatura de 150 °C. Desta forma, os materiais de carbono (xerogéis de carbono e carvão ativado) foram tratados nestas condições. As isotérmicas de adsorção de azoto para o xerogel de carbono original (CX) e após tratamento com H₂SO₄ (CXS) e HNO₃ (CXN e CXNS) estão representadas na Figura 4.13 e as suas propriedades texturais estão resumidas na Tabela 4.4.

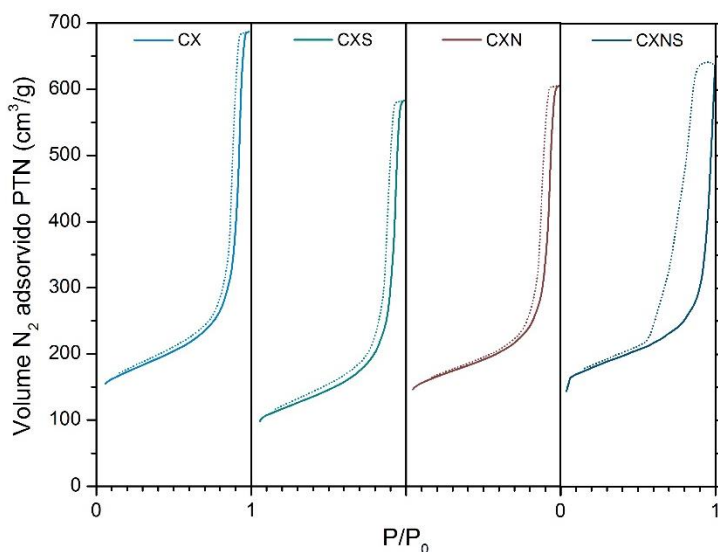


Figura 4.13 Isotérmicas de adsorção e desorção de azoto a -196 °C do xerogel de carbono sintetizado (CX) e dos xerogéis após tratamento com H₂SO₄ e HNO₃ (CXS, CXN, CXNS)

Tabela 4.4 Propriedades texturais dos xerogéis de carbono, obtidas a partir das isotérmicas de adsorção e desorção de N₂ a -196 °C

	S_{BET}^{10} (m ² /g)	S_{meso}^{11} (m ² /g)	V_{poro}^{12} (cm ³ /g)	V_{micro}^{11} (cm ³ /g)	V_{meso}^{13} (cm ³ /g)	d_p^{14} (nm)
CX6.0-800	636	226	1.06	0.17	0.89	15.8
CXS (150 °C, 18 M)	408	264	0.90	0.06	0.84	12.7
CXN	611	227	0.94	0.15	0.79	13.9
CXNS	662	210	0.99	0.19	0.80	15.2

Pela análise das isotérmicas pode-se verificar que um xerogel de carbono sintetizado nestas condições apresenta características mesoporosas, caracterizadas pela inflexão acentuada a partir de uma pressão relativa (P/P_0) de 0.8. Todas as isotérmicas são do tipo IV, características de materiais mesoporosos.

Analisando as propriedades texturais dos carvões (Tabela 4.4), verifica-se que o xerogel inicial apresenta uma elevada área específica, cerca de 640 m²/g, característica deste tipo de materiais. O elevado volume total de poros (1.06 cm³/g), a elevada área de mesoporos (226 m²/g) e o diâmetro de poros médio de 15.8 nm revela que a síntese destes materiais foi bem conseguida.

Relativamente aos xerogéis tratados com ácido, pode-se observar que o tratamento com ácido sulfúrico em condições bastante agressivas (150 °C, 18 M) origina uma elevada perda de área BET em consequência da redução do volume de microporos (V_{micro}). Porém, a área de mesoporos aumenta, ficando o xerogel com características mais favoráveis à alquilação, no sentido de haver mais facilidade na adsorção dos reagentes e na desorção dos produtos de alquilação (C₈).

Já o tratamento com ácido nítrico não afeta a estrutura do xerogel, apenas altera a sua superfície através da introdução de grupos oxigenados (ácidos carboxílicos, lactonas, etc.), esse facto pode ser observado pela diminuição do diâmetro médio de poro e da ligeira diminuição da área BET da amostra CXN em comparação com a amostra CX6.0-800.

Porém, na amostra CXNS observa-se um ligeiro aumento da área superficial específica, que pode ser justificado pela oxidação da superfície do xerogel através do tratamento com H₂SO₄ no xerogel de carbono oxidado com HNO₃ [110]. Apesar disso, as restantes propriedades texturais são pouco alteradas.

As amostras de xerogel com e sem grupos sulfônicos foram analisadas relativamente à sua acidez. A acidez total dos xerogéis de carbono foi determinada através de titulação ácido-base (tratamento com NaOH durante 48h e posterior titulação com HCl). O teor em grupos funcionais ácidos (ácidos carboxílicos, fenóis e lactonas) foi determinado através de titulações de Boehm. Por fim, o teor de grupos sulfônicos foi determinado através de análise elementar CHNS ao enxofre, e considerando que estaria todo sob a forma de grupos sulfônicos na superfície dos materiais. Estas propriedades ácidas dos xerogéis de carbono tratados com ácido sulfúrico e nítrico estão resumidas na Tabela 4.5. Pode-se verificar que o xerogel de carbono inicial (CX6.0-800) apresenta uma acidez relativamente baixa, devido à presença de grupos funcionais desenvolvidos durante a sua síntese (essencialmente fenóis e lactonas) e tal como seria expectável, não contém grupos sulfônicos na sua estrutura.

O tratamento com ácido sulfúrico concentrado proporciona a introdução de cerca de 0.5 mmol/g de grupos sulfônicos na superfície do xerogel, e a formação de grupos ácidos carboxílicos, aumentando consideravelmente a acidez total do catalisador. O tratamento com ácido nítrico (CXN), tratando-se de um método de oxidação dos carvões, aumenta o teor de grupos oxigenados do xerogel (há um aumento de grupos ácidos carboxílicos, fenóis e lactonas), sendo a acidez total bastante superior relativamente ao xerogel CXS.

Em relação ao xerogel obtido após tratamento da amostra CXN com ácido sulfúrico (CXNS), verifica-se um ligeiro aumento dos grupos oxigenados, uma vez que já haverá poucos átomos de carbono disponíveis na superfície do xerogel de carbono para serem oxidados e formar grupos funcionais. Por este motivo existe uma incorporação de grupos sulfônicos muito fraca.

As amostras foram analisadas por termogravimetria sob atmosfera de N₂ de forma a analisar a estabilidade dos grupos funcionais. Na Figura 4.14 estão representados os termogramas e respetivas derivadas para os xerogéis de carbono sintetizados. Pode-se verificar uma ligeira perda de massa inicial até cerca de 150 °C em todas as amostras, correspondente à água adsorvida na superfície dos xerogéis.

Tal como nas sílicas mesoporosas, e nas membranas PVA, os grupos sulfônicos apresentam a mesma estabilidade quando incorporados na superfície de xerogéis de carbono. Deste modo, pode-se identificar uma perda de massa acentuada entre 200 °C e 400 °C para todas as amostras, em especial a amostra CXS, que contém um maior teor de grupos sulfônicos.

De igual forma nas amostras CXN e CXNS existe uma perda de massa nesta zona, que para além de corresponder à libertação de grupos sulfónicos (para a amostra CXNS), traduz também a decomposição de grupos funcionais oxigenados menos estáveis, como os ácidos carboxílicos. A perda de massa entre os 400 °C e os 800 °C resulta da decomposição de outro grupos funcionais da superfície dos carvões, como os fenóis, as lactonas e os carbonilos [110].

Tabela 4.5 Propriedades ácidas (quantificação dos diferentes tipos de grupos funcionais) dos xerogéis de carbono tratados com H₂SO₄ e HNO₃

	Acidez Total ¹⁵ (mmol _{H+} /g)	Carboxílicos ²¹ (mmol/g)	Fenóis e Lactonas ²² (mmol/g)	Sulfónicos ²⁰ (mmol/g)
CX	0.24 ± 0.20	0.04 ± 0.03	0.24 ± 0.04	0.00
CXS	1.91 ± 0.08	1.24 ± 0.08	0.15 ± 0.13	0.52
CXN	3.45 ± 0.10	1.70 ± 0.03	1.75 ± 0.10	0.00
CXNS	3.89 ± 0.02	1.93 ± 0.10	1.94 ± 0.12	0.02

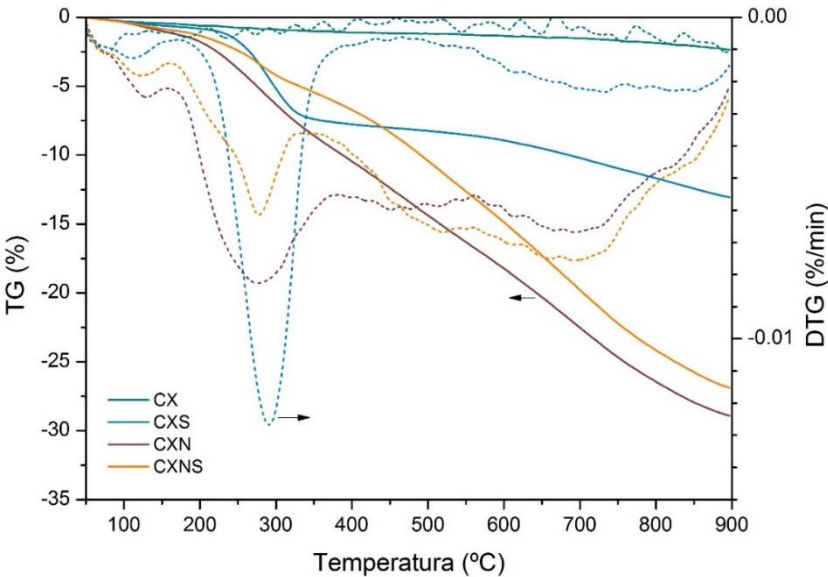


Figura 4.14 Termogramas (TG) e DTG para os xerogéis de carbono CX6.0-800, CXS, CXN e CXNS

²¹ Determinado por titulação com NaHCO₃

²² Obtido por diferença para os restantes grupos ácidos

A composição dos xerogéis de carbono foi determinada recorrendo às técnicas de Análise Imediata e Análise Elementar CHNS. A análise imediata permite determinar o teor de humidade (se calculado em base húmida), compostos voláteis, carbono fixo e cinzas que constituem o material. Pelo método de análise elementar é possível determinar o teor mássico dos elementos principais que constituem um material de carbono (C, H, N, S e O). Na Tabela 4.6 estão resumidos os resultados obtidos.

Em relação aos resultados da análise imediata (calculados em base seca), verifica-se que, como seria esperado, nenhum dos xerogéis apresenta vestígios de cinzas (resultantes de materiais que não sofrem combustão, tais como metais), pois pela sua síntese não há introdução de precursores de cinzas. Relativamente aos voláteis, a amostra CX apresenta um baixo teor de grupos funcionais, pelo que consequentemente o teor de voláteis será também reduzido.

A percentagem elevada de C_{fixo} deve-se à eficácia da carbonização a 800 °C na remoção de qualquer grupo funcional da superfície do carvão. Este aspeto é confirmado pelos resultados de análise elementar, uma vez que a presença de oxigénio e hidrogénio é muito reduzida. Para a amostra CXS, verifica-se um aumento da percentagem de voláteis que se deve à oxidação da superfície (22.5% m de O) e à incorporação de grupos sulfónicos (1.7% m de S).

Quando o xerogel é tratado com ácido nítrico (CXN) a oxidação da superfície é bastante mais extensa, havendo um maior teor de voláteis e de oxigénio na estrutura do xerogel. A sulfonação deste material origina um xerogel (CXNS) com menos voláteis mas com uma maior percentagem de oxigénio, devendo-se a esse facto o baixo teor de grupos sulfónicos (0.1% m de S) introduzido na estrutura.

A amostra CXS foi ainda analisada por XPS de modo a identificar a composição elementar da sua superfície. Na Tabela 4.7 estão resumidos os resultados das análises a C1s, N1s, O1s, S2p. Pode-se constatar que a percentagem de enxofre obtida por XPS é muito próxima da obtida por análise elementar CHNS, evidenciando que o enxofre está homogeneamente distribuído na superfície do xerogel de carbono sob a forma de grupo funcional.

A análise dos picos de XPS S2p (não apresentados) permitiu concluir que todo o enxofre está sob a forma de grupos sulfónicos, não havendo presença de grupos tiol ou outros.

Tabela 4.6 Resultados da Análise Imediata (em base seca) e da Análise Elementar CHNS dos xerogéis de carbono sintetizados

	Base Seca (% m/m)			Elemento (% m/m)				
	Voláteis	C _{fixo}	Cinzas	N	C	H	S	O
CX	2.4	97.6	0.0	0.0	98.4	0.5	0.0	1.1
CXS	13.4	86.6	0.0	0.0	75.5	0.3	1.7	22.5
CXN	29.6	70.4	0.0	0.7	73.5	0.4	0.0	25.4
CXNS	27.4	72.6	0.0	0.4	69.5	0.4	0.1	29.6

Tabela 4.7 Resultados de XPS da amostra CXS

Elemento	Gama	%
C 1s	280.0 – 298.2 eV	76.7
N 1s	396.0 – 405.9 eV	0.0
O 1s	526.9 – 543.8 eV	21.7
S 2p	165.4 – 174.3 eV	1.6

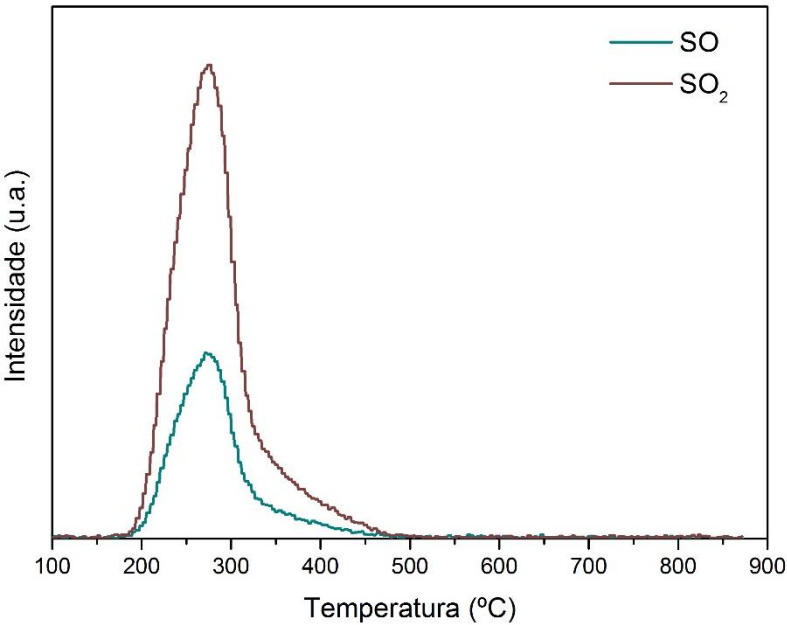


Figura 4.15 Perfis de Desorção a Temperatura Programada da amostra CXS, seguindo o sinal de SO e SO₂ através de um espectrómetro de massa (MS)

A presença de grupos sulfônicos nos xerogéis foi também analisada através de TPD seguindo-se o sinal de SO e SO₂ por MS, compostos nos quais se decompõem os grupos -SO₃H. Na Figura 4.15 estão representadas as curvas de desorção de SO e SO₂ para a amostra CX6.0-800-S. Pode-se verificar a libertação dos grupos sulfônicos na mesma gama de temperaturas identificada por termogravimetria, 200 a 400 °C. Através da calibração com um padrão de sulfanilamida, que se decompõe termicamente em SO₂, determinou-se um valor de 0.56 mmol/g de grupos sulfônicos para amostra CX6.0-800-S (CXS), muito próximo do valor obtido através de análise elementar ao enxofre.

4.3.1.2 Influência da temperatura de carbonização na introdução de grupos sulfônicos

De forma a verificar o efeito da temperatura de carbonização na estrutura do material de carbono e na sua sulfonação, o xerogel sintetizado a pH 6.0 (CX6.0) foi carbonizado em atmosfera de N₂ a 500 e a 1000 °C. Posteriormente, as amostras foram sulfonadas a 150 °C com H₂SO₄ (18 M), durante 3 horas. As isotérmicas de adsorção e desorção de N₂ destes xerogéis estão representadas na Figura 4.16.

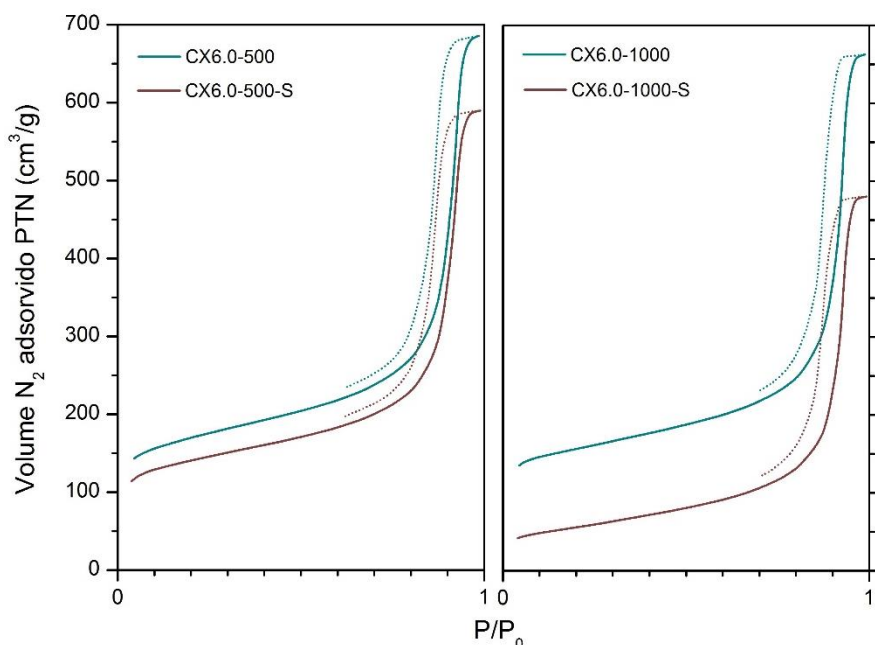


Figura 4.16 Isotérmicas de adsorção e desorção de azoto a -196 °C do xerogel de carbono sintetizado, carbonizado a 500 °C e a 1000 °C, antes e após sulfonação

Pode-se observar que a carbonização a 500 ou 1000 °C não interfere no caráter mesoporoso do material, que se traduz numa isotérmica do tipo IV. O tratamento com ácido sulfúrico leva a uma menor adsorção de N₂, tal como acontece na amostra CX6.0-800-S.

Na Tabela 4.8 apresentam-se as propriedades texturais destes xerogéis. Verifica-se que a carbonização do xerogel a uma temperatura mais baixa, comparativamente com a amostra CX6.0-800, origina um material com uma maior área e um maior volume de mesoporos, mas com um diâmetro de poro mais reduzido. O mesmo fenómeno se observa com uma carbonização efetuada a 1000 °C. Após tratamento com H₂SO₄, estes materiais (CX6.0-500-S e CX6.0-1000-S) perdem alguma da sua mesoporosidade, sendo que, pelo bloqueio total dos microporos, a amostra CX6.0-1000-S apresenta uma perda acentuada de área específica (S_{BET}) e um diâmetro médio de poros maior.

Tabela 4.8 Propriedades texturais dos xerogéis de carbono (antes e após sulfonação), carbonizados a 500 e 1000 °C obtidas a partir das isotérmicas de adsorção e desorção de N₂ a -196 °C

	S_{BET}^{10} (m ² /g)	S_{meso}^{11} (m ² /g)	V_{poro}^{12} (cm ³ /g)	V_{micro}^{11} (cm ³ /g)	V_{meso}^{13} (cm ³ /g)	d_{poro}^{14} (nm)
CX6.0-500	621	414	1.06	0.06	1.00	9.7
CX6.0-500-S	518	367	0.91	0.04	0.87	9.6
CX6.0-1000	576	411	1.03	0.04	0.99	9.6
CX6.0-1000-S	198	198	0.74	0.00	0.74	15.0

Estes materiais foram analisados quanto à sua acidez total e ao teor de grupos sulfónicos, esses resultados estão resumidos na Tabela 4.9. Verifica-se que quanto aos xerogéis iniciais, quanto menor a temperatura de carbonização, maior a acidez do xerogel de carbono.

A sulfonação é mais favorável na amostra CX6.0-1000, pois apesar de se obter um carvão menos ácido, o teor de grupos sulfónicos da amostra CX6.0-1000-S é superior.

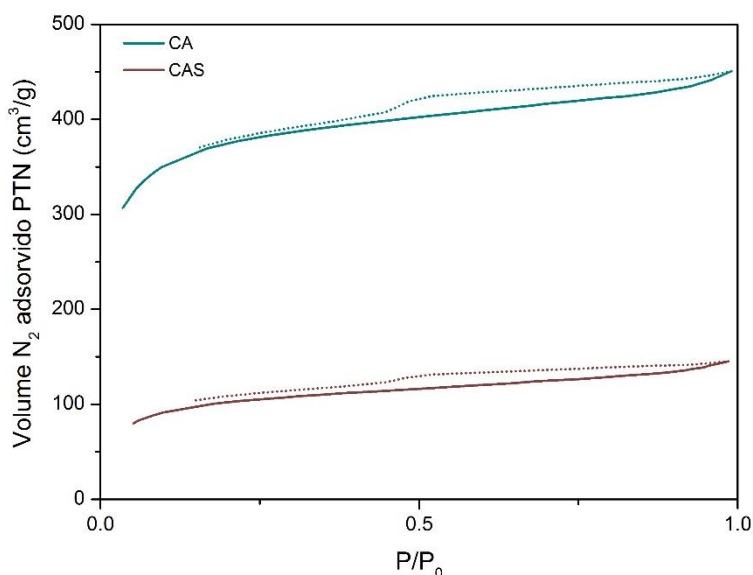
Tabela 4.9 Propriedades ácidas (acidez total e grupos sulfônicos) dos xerogéis de carbono, carbonizados a 500 e 1000 °C antes da sulfonação com H₂SO₄

	Acidez Total ¹⁵ (mmol _{H+} /g)	S ²⁰ (mmol/g)
CX6.0-500	0.37 ± 0.03	-
CX6.0-500-S	3.74 ± 0.01	0.74
CX6.0-1000	0.13 ± 0.05	-
CX6.0-1000-S	3.24 ± 0.02	1.02

4.3.1.3 Carvões ativados com grupos sulfônicos

De forma a comparar a capacidade de incorporar grupos ácido sulfônico em materiais de carbono, aplicou-se o mesmo tratamento de sulfonação a um carvão ativado NORIT® RX3.

As isotérmicas de adsorção de azoto estão representadas na Figura 4.17. Segundo a definição de Brunauer [155] os materiais apresentam isotérmicas do tipo I, típica de materiais microporosos. Verifica-se que o volume de N₂ adsorvido diminui drasticamente após o tratamento do carvão com H₂SO₄ (CAS), evidenciando o bloqueio dos microporos através da introdução de grupos sulfônicos.

**Figura 4.17** Isotérmicas de adsorção e desorção de azoto a -196 °C do carvão ativado NORIT® RX3 antes e após introdução de grupos sulfônicos com H₂SO₄

Os carvões ativados, antes e após o tratamento com ácido, foram caracterizados relativamente quanto à sua acidez e ao teor de grupos sulfônicos. Estes resultados e as suas propriedades texturais estão resumidos na Tabela 4.10. Pode-se verificar que o carvão ativado utilizado tem uma área específica extremamente elevada, com um volume de poros quase na sua totalidade microporoso. O tratamento com H₂SO₄ reduz drasticamente a área superficial disponível, havendo uma diminuição do volume de microporos. O carvão ativado NORIT® RX3 apresenta uma acidez relativamente baixa, sem presença de enxofre na sua estrutura. Após o tratamento com ácido, a sua acidez total atinge um valor bastante elevado (6.18 mmol/g), conseguindo-se uma melhor incorporação de grupos de enxofre (essencialmente grupos sulfônicos) do que nos xerogéis de carbono.

Tabela 4.10 Propriedades texturais e ácidas do carvão ativado NORIT® RX3 antes (CA) e após introdução de grupos sulfônicos com H₂SO₄ (CAS)

	S_{BET}^{10} (m ² /g)	S_{meso}^{11} (m ² /g)	V_{poro}^{12} (cm ³ /g)	V_{micro}^{11} (cm ³ /g)	d_p^{14} (nm)	Acidez ¹⁵ (mmol _{H+} /g)	S^{20} (mmol/g)
CA	1434	144	0.70	0.53	4.7	0.93 ± 0.39	0.00
CAS	392	87	0.23	0.12	5.1	6.18 ± 0.00	2.80

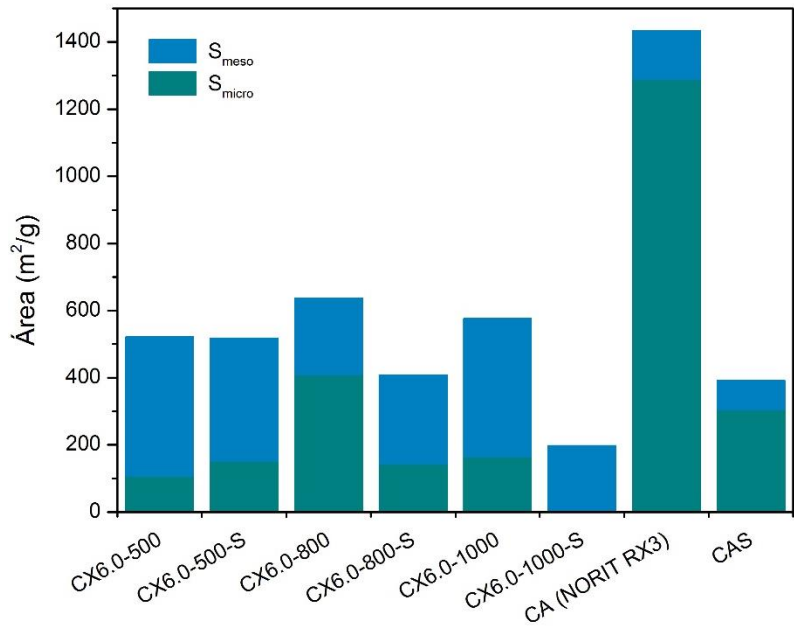


Figura 4.18 Efeito da temperatura de carbonização nos xerogéis, e a influência da sulfonação destes e do carvão ativado nas suas propriedades texturais

O impacto da temperatura de carbonização dos xerogéis nas suas propriedades texturais está representado na Figura 4.18. Facilmente se pode constatar que a área superficial (S_{BET}) dos xerogéis praticamente não é afetada pela temperatura de tratamento com N_2 , no entanto, a área de mesoporos é menor quando o xerogel é carbonizado a 800 °C, promovendo-se a criação de microporos.

A sulfonação dos materiais tem impacto na respetiva área de microporos, visto que os mesmos são bloqueados ou pela presença dos grupos sulfónicos ou até pela destruição da estrutura. Para o carvão ativado, tal como foi referido anteriormente, também a microporosidade do material é bastante afetada pelo tratamento com H_2SO_4 .

4.3.1.4 Sulfonação de xerogéis sintetizados com melamina

Os xerogéis sintetizados com melamina foram posteriormente sulfonados recorrendo a ácido sulfúrico e a ácido clorosulfónico. As isotérmicas destes xerogéis (antes e após tratamento ácido) estão representadas na Figura 4.19. Todas as isotérmicas são do tipo IV com histereses do tipo H1 (MRF130-600/S) ou H2 (MRF300-800/S), revelando uma estrutura mesoporosa com poros cilíndricos associados ou com poros tipo “tinteiro”, respetivamente [156]. As propriedades texturais são bastante afetadas pela razão Resorcinol/Catalisador, como se pode verificar pelo diferente aspeto das isotérmicas de adsorção de azoto.

Na Tabela 4.11 estão resumidas as propriedades texturais para os xerogéis de carbono sintetizados com melamina. Utilizando uma razão R/C de 300 (MRF300-600) obtém-se um volume de poros superior ($0.48 \text{ cm}^3/\text{g}$), enquanto para uma razão R/C menor, de 130, o volume de poros é mais reduzido ($0.33 \text{ cm}^3/\text{g}$). Estes valores estão concordantes com os resultados obtidos por H. Gorgulho *et al.* para os mesmos materiais [114].

Os dois métodos de sulfonação têm efeitos diferentes nas propriedades texturais. O método utilizado anteriormente, tratamento direto com H_2SO_4 , leva a uma perda de área específica através bloqueio dos microporos (V_{micro} desce de 0.12 para $0.03 \text{ cm}^3/\text{g}$), mantendo-se o diâmetro médio de poro inalterado. Já o tratamento com ClSO_3H torna-se bastante agressivo para o material, demonstrando alguma destruição da estrutura visto reduzir bastante a área BET (incluindo a área superficial externa, S_{meso}) e originar uma diminuição de volume total de poros de 0.33 para $0.12 \text{ cm}^3/\text{g}$. Desta forma, o diâmetro médio de poros aumenta de 5.8 para 7.0 nm.

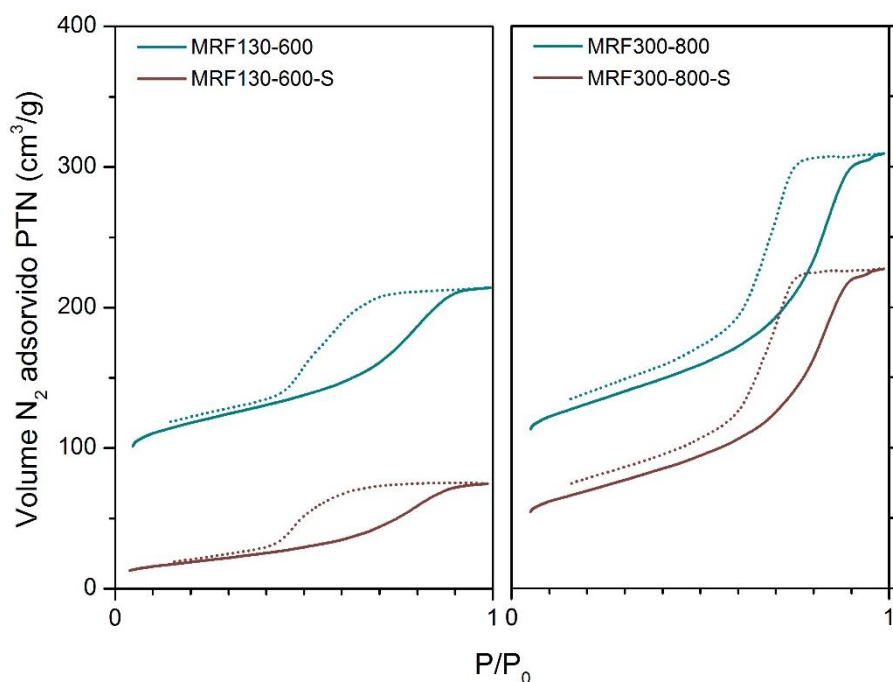


Figura 4.19 Isotérmicas de adsorção e desorção de azoto a -196 °C das amostras MRF130-600 e MRF300-800 (antes e após tratamento com H₂SO₄)

Tabela 4.11 Propriedades texturais dos xerogéis de carbono sintetizados com melamina, obtidas a partir das isotérmicas de adsorção e desorção de N₂ a -196 °C

	Amostra	S _{BET} ¹⁰ (m ² /g)	S _{meso} ¹¹ (m ² /g)	V _{poro} ¹² (cm ³ /g)	V _{micro} ¹¹ (cm ³ /g)	V _{meso} ¹³ (cm ³ /g)	d _p ¹⁴ (nm)
ClSO ₃ H	MRF130-600	438	145	0.33	0.12	0.21	5.8
	MRF130-600-S	69	69	0.12	0.00	0.12	7.0
H ₂ SO ₄	MRF300-800	483	199	0.48	0.12	0.36	7.2
	MRF300-800-S	255	178	0.35	0.03	0.32	7.2

Apesar de destruir consideravelmente a estrutura, o método de tratamento com ClSO₃H confere ao xerogel de carbono um teor bastante ácido, através da oxidação da superfície (9.38 mmol/g). No entanto, a introdução de grupos sulfônicos é bastante mais fraca do que utilizando H₂SO₄ (0.10 mmol/g e 0.47 mmol/g, respetivamente). Este baixo teor pode dever-se a uma de duas situações: ou o teor de grupos -NH₂ na superfície do carvão após carbonização a 600 °C é baixo, e o

teor de grupos $\text{-NHSO}_3\text{H}$ formado será consequente baixo; ou a reação de sulfonação não ocorre nos grupos -NH_2 e a haver introdução direta de grupos $\text{-SO}_3\text{H}$ na superfície do carvão, esta é relativamente reduzida.

Tabela 4.12 Propriedades ácidas dos xerogéis de carbono sintetizados com melamina, utilizando dois métodos de sulfonação

	Amostra	Acidez Total ¹⁵ (mmol H ⁺ /g)	SO ₃ H ²⁰ (mmol/g)
ClSO ₃ H	MRF130-600	0.00 ± 0.00	0.00
	MRF130-600-S	9.38 ± 0.07	0.10
H ₂ SO ₄	MRF300-800	0.00 ± 0.07	0.00
	MRF300-800-S	1.61 ± 0.07	0.47

4.3.1.5 Heteropoliácidos suportados em xerogéis de carbono

De forma a tirar vantagem das propriedades texturais dos xerogéis de carbono (diâmetro de poros, área de mesoporos) e tendo em consideração a reconhecida atividade de heteropoliácidos, nomeadamente ácido fosfotúngstico (12-HPW), na reação de alquilação de isobutano e olefinas, procedeu-se à deposição de HPW na superfície da amostra CX6.0-800.

Na Figura 4.20 estão representadas as isotérmicas de adsorção e desorção de N₂ das amostras de xerogel CX6.0-800 com diferentes teores de HPW suportado na sua superfície (10, 33 e 50% m/m). Todas são isotérmicas do tipo IV, tal como a isotérmica da amostra CX6.0-800 previamente apresentada. Tal com era esperado, o volume de N₂ adsorvido a $P/P_0 \approx 1$ diminui com o teor de heteropoliácido depositado.

Na Tabela 4.13 estão resumidas as propriedades texturais das diferentes amostras de heteropoliácido suportado em xerogéis de carbono. Pode-se verificar que as propriedades texturais diminuem quando aumenta o teor de HPW introduzido na superfície do material de carbono. No entanto, o diâmetro médio dos poros das amostras, apesar de diminuir comparativamente ao xerogel inicial, mantém-se estável, independentemente do teor de HPW utilizado.

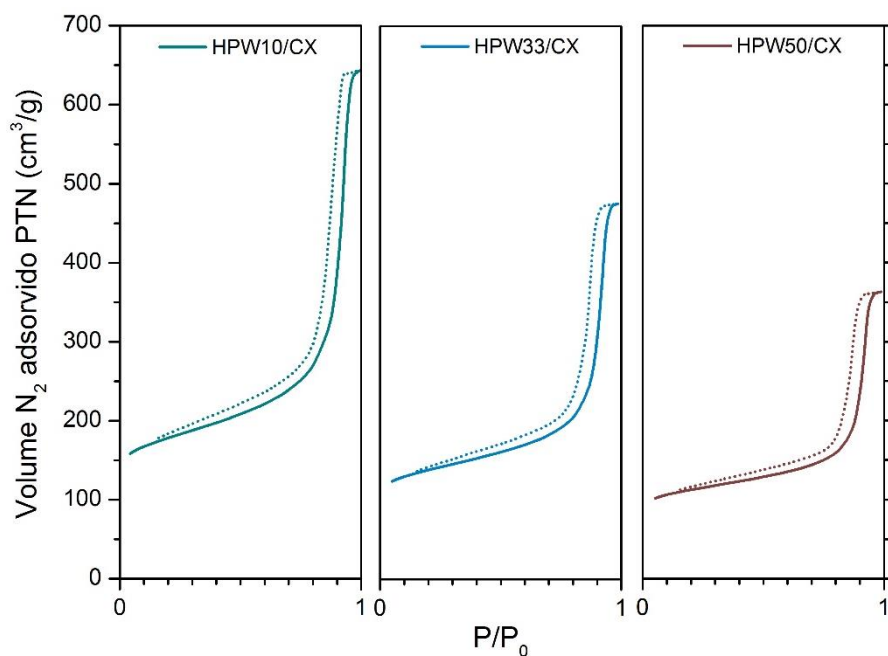


Figura 4.20 Isotérmicas de adsorção e desorção de azoto a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ dos xerogéis de carbono com diferentes teores de HPW suportado

Tabela 4.13 Propriedades texturais dos xerogéis de carbono com heteropoliácidos, obtidas a partir das isotérmicas de adsorção e desorção de N_2 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$

	S_{BET}^{10} (m^2/g)	S_{meso}^{11} (m^2/g)	V_{poro}^{12} (cm^3/g)	V_{micro}^{11} (cm^3/g)	V_{meso}^{13} (cm^3/g)	d_p^{14} (nm)
HPW10/CX6.0-800	653	217	1.00	0.18	0.82	15.1
HPW33/CX6.0-800	506	162	0.74	0.14	0.60	14.8
HPW50/CX6.0-800	412	116	0.56	0.12	0.44	15.2

De forma a caracterizar a acidez destes materiais, os xerogéis de carbono com heteropoliácidos foram analisados através de titulações ácido-base, e através de ICP-AES de modo a quantificar o teor real de HPW introduzido. Na Tabela 4.14 estão resumidas as propriedades ácidas destes materiais. Pode-se constatar que a acidez total dos xerogéis é consideravelmente modificada através da incorporação de HPW na superfície. No entanto, é necessário ter em conta a acidez do xerogel antes da incorporação do HPW, neste caso $3.45\text{ mmol}_{\text{H}^+}/\text{g}$ (amostra CXN, Tabela 4.5). Comparativamente à acidez proporcionada pela introdução de grupos sulfónicos,

verifica-se que os heteropoliácidos conferem aos materiais de carbono um caráter muito mais ácido. Os resultados de ICP-AES (Tabela 4.14) permitem concluir que a incorporação dos heteropoliácidos foi bem conseguida. No entanto, os teores de HPW incorporado na superfície dos xerogéis são bastante inferiores aos valores teóricos pretendidos durante a síntese. Estes resultados indicam que o heteropoliácido em solução não ficou totalmente impregnado na superfície do suporte, tendo sido removido durante a lavagem com etanol. No entanto, os teores reais de HPW estão concordantes com a acidez total do catalisador, tal como se pode verificar na Figura 4.21. Tendo em consideração a acidez do suporte CX6.0-800-N sem heteropoliácido, os dados foram ajustados linearmente obtendo-se a Equação 28, como o melhor ajuste.

Tabela 4.14 Propriedades químicas dos xerogéis de carbono com heteropoliácidos

	Acidez Total¹⁵ (mmol H⁺/g)	HPW²³ (g_{PW}/g_{cat})	Densidade Anião Keggin (HPW/nm²)
HPW10/CX6.0-800	4.58 ± 0.07	0.014	0.005
HPW33/CX6.0-800	12.61 ± 0.14	0.155	0.064
HPW50/CX6.0-800	20.33 ± 0.09	0.316	0.160

$$Acidez\ Total\ (mmol/g) = (53.28 \pm 1.95) \times HPW(g/g_{cat}) + (3.77 \pm 0.34)$$

Equação 28

A densidade do anião Keggin na superfície do xerogel de carbono (HPW/nm²), expressa como o número de aniões Keggin por nanómetro quadrado, foi determinado de acordo com o teor real de PW₁₂ suportado e área específica da amostra (Tabela 4.13). A cobertura da superfície do catalisador foi calculada utilizando a Equação 29 [157], sendo a massa molar de HPW igual a 2880.2 g/mol.

$$Densidade\ anião\ Keggin\ (HPW/nm^2) = \frac{HPW\ (g/g_{cat}) \times 6.02 \times 10^5}{Área\ BET\ (m^2/g) \times MM(H_3PW_{12}O_{40})}$$

Equação 29

²³ Determinado por ICP-AES ao P e W

Os resultados de densidade obtidos estão também resumidos na Tabela 4.14. Pode-se constatar que, apesar de haver uma diminuição na área de superfície do material, quando o teor de PW imobilizado na superfície do xerogel de carbono aumenta, a sua densidade também aumenta. Resultados análogos foram obtidos por Atia *et al.* [158], Chai *et al.* [157] e Ferreira *et al.* [126], para carvões ativados.

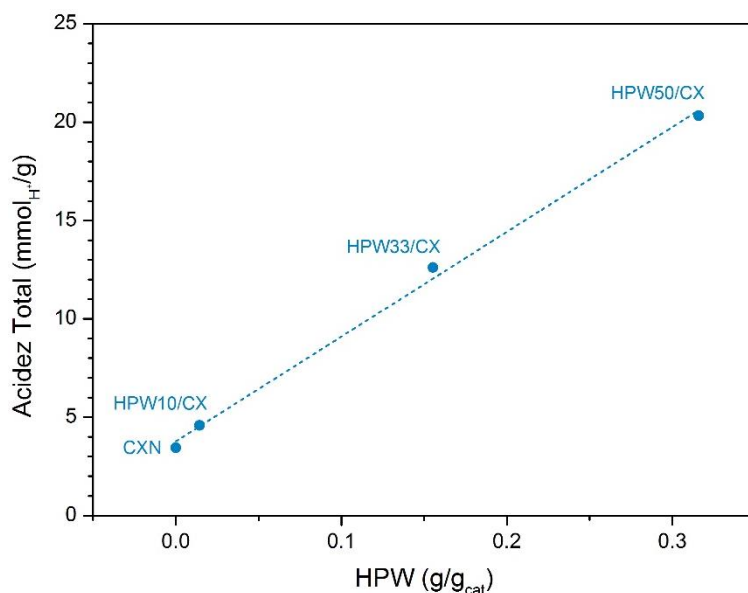


Figura 4.21 Variação da acidez total dos catalisadores em função do teor de $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ suportado na superfície dos xerogéis de carbono

Na Figura 4.22 estão representados os termogramas em atmosfera de azoto para os xerogéis de carbono antes e após a imobilização dos heteropolíácidos na sua superfície. Como referido no Capítulo 3, a incorporação de HPW foi efetuada num xerogel oxidado com HNO_3 (CXN), uma vez que esta se torna mais facilitada numa superfície oxidada. Através da observação da figura pode-se verificar que até cerca de 200 °C todas as amostras apresentam uma perda de massa, relacionada com a presença de água na superfície dos xerogéis. A partir desta temperatura e até cerca de 800 °C ocorre uma perda de massa constante que, tal como visto anteriormente para a amostra CXN, corresponde aos grupos funcionais da superfície do xerogel.

Só a partir dos 800 °C ocorre a decomposição dos HPW incorporados na superfície, sendo a perda de massa das amostras HPW10/CX, HPW33/CX e HPW50/CX até

900 °C de, respectivamente, 3.1, 7.5 e 12.4 %m/m. Estes valores são diretamente proporcionais ao teor de HPW incorporado na superfície.

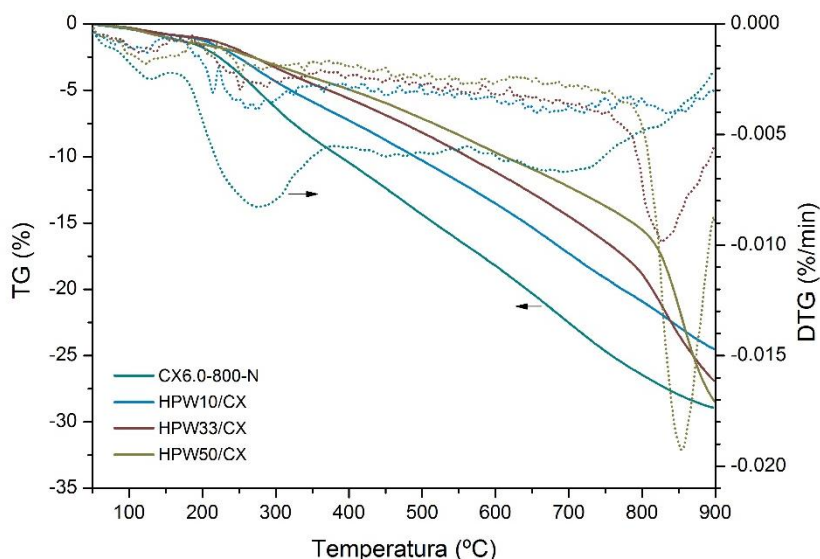


Figura 4.22 Diagramas de termogravimetria em N₂ (e respectivas derivadas) para as amostras de xerogel de carbono oxidado (CXN) e com heteropoliácido (HPW) incorporado na superfície

4.3.2 Testes catalíticos

Os materiais de carbono sintetizados foram testados como catalisadores na reação de alquilação de isobutano e *trans*-2-butenos. Inicialmente os catalisadores foram testados no reator de leito fixo e somente os xerogéis de carbono com heteropoliácidos apresentaram atividade para a alquilação. Os materiais de carbono com grupos sulfônicos (xerogéis e carvão ativado) não apresentaram qualquer formação de produtos às temperaturas de reação testadas (80, 100 e 120 °C).

Comparando a acidez total destes materiais com os xerogéis de carbono com heteropoliácidos, existe uma grande diferença na quantidade de centros ácidos o que poderá estar relacionado com a ausência de atividade para a conversão de *trans*-2-butenos, pois a protonação das olefinas (passo de iniciação do processo de alquilação) necessita de centros ácidos de Brønsted muito fortes [10]. Tal como para as sílicas mesoporosas, a presença dos grupos sulfônicos bem como dos restantes grupos funcionais, na superfície dos materiais de carbono, promove a hidrofiliabilidade

desta última, o que se traduz na dificuldade de acesso das moléculas de isobutano e *trans*-2-buteno aos centros ácidos do catalisador. Assim, não ocorre o passo de iniciação da alquilação e, consequentemente, não há formação de produtos C₅+.

Relativamente aos xerogéis de carbono com heteropoliácidos, estes apresentaram atividade para a conversão de *trans*-2-buteno e demonstraram ser seletivos para os produtos principais da alquilação (hidrocarbonetos C₈). Na Figura 4.23 encontra-se representada a evolução da conversão de *trans*-2-buteno ao longo do tempo de reação para a amostra HPW10/CX6.0-800, em fase gasosa a 80 °C. É possível verificar que nos instantes iniciais da reação cerca de 60% do *trans*-2-buteno é convertido, estabilizando em cerca de 10% de *trans*-2-buteno convertido após uma hora de reação.

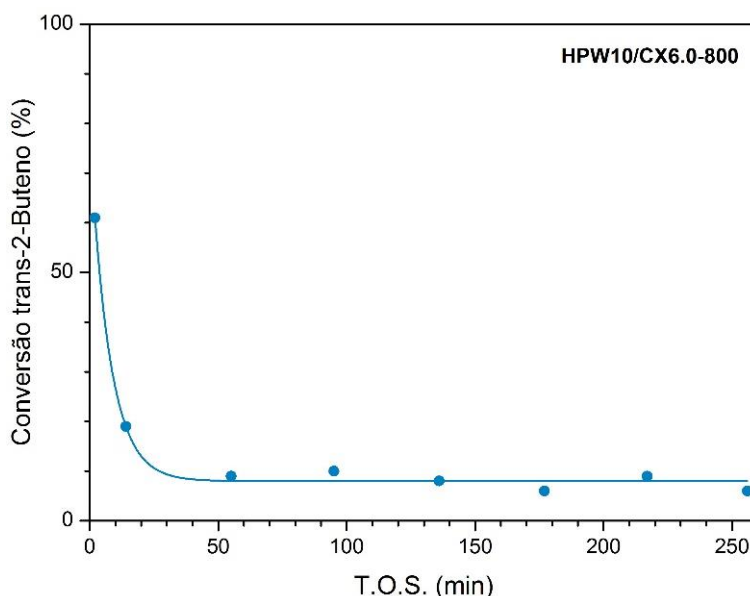


Figura 4.23 Evolução da conversão de *trans*-2-buteno ao longo do tempo de reação (T.O.S.) para a amostra HPW10/CX6.0-800, numa reação em fase gasosa a 80 °C, P_{atm}, OSV = 1 h⁻¹, I/O = 10:1

Encontra-se representada na Figura 4.24 a distribuição (seletividade) dos produtos de alquilação, divididos em 4 categorias (hidrocarbonetos C₅-C₇, trimetilpentanos, outros hidrocarbonetos C₈ que não TMP, compostos pesados C₉+). Para os instantes iniciais da reação, verifica-se uma maior seletividade para produtos C₅-C₇ resultantes de reações de *cracking* de hidrocarbonetos C₁₂-C₁₆ (formados após oligomerização, Equação 11 e Equação 12). Ao fim de cerca de 15 min de reação, a seletividade

para hidrocarbonetos C_8 ronda os 80% (m/m), sendo que existe uma maior formação de DMH (outros C_8) em detrimento de TMP, que se mantém ao longo da reação. Isto significa que, para a amostra HPW10/CX6.0-800, as reações de dimerização de *trans*-2-butenos ocorrem mais rapidamente do que as reações de alquilação entre um catião *t*-butil e uma molécula de *trans*-2-butenos.

Apesar de, comparativamente aos materiais de carbono com grupos sulfónicos, a acidez ser muito maior, ainda assim a força ácida desta amostra não é suficientemente elevada para dar início à alquilação, promovendo-se as reações de oligomerização, como se pode comprovar pela presença de produtos C_{9+} no alquilado produzido.

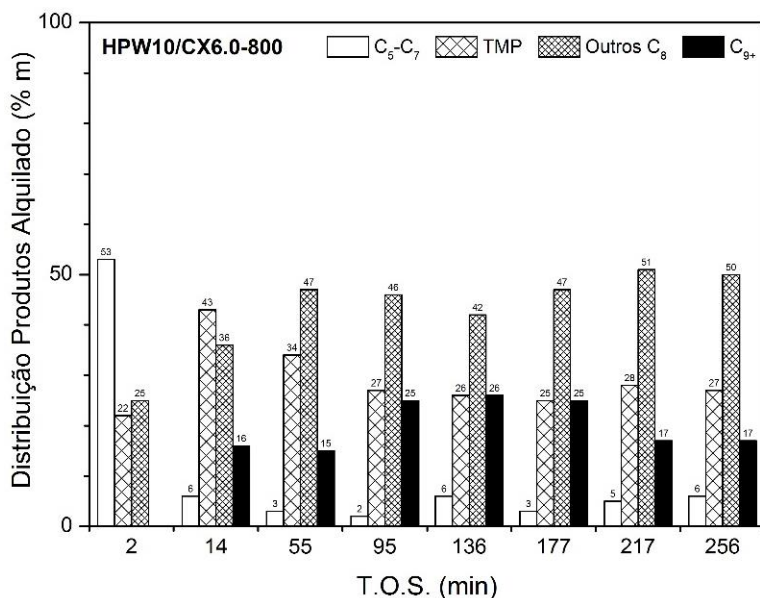


Figura 4.24 Variação da distribuição de alquilado (produtos C_{5+}) ao longo do tempo de reação, para a amostra HPW10/CX6.0-800, numa reação em fase gasosa a 80 °C, P_{atm} , OSV = 1 h⁻¹, I/O = 10:1

A amostra HPW33/CX foi igualmente utilizada como catalisador na reação de alquilação de isobutano e *trans*-2-butenos. A reação foi realizada a 80, 100 e 120 °C no reator de leito fixo, com uma OSV de 1 h⁻¹ e uma razão I/O de 10:1. Na Figura 4.25 está representada a evolução da conversão de *trans*-2-butenos ao longo do tempo de reação, para as diferentes temperaturas de reação. Pode-se verificar um comportamento semelhante ao verificado na amostra HPW10/CX na reação realizada a 80 °C, com uma conversão inicial da olefina de cerca de 60% que

estabiliza a 10% ao fim de 30 minutos de reação. O mesmo comportamento é verificado para as reações realizadas a 100 e 120 °C, com conversões próximas de 10% de 2-butenos ao fim de 3 horas de reação.

Na Figura 4.26 está representada a distribuição de produtos de alquilação ao longo do tempo de reação (T.O.S.) para a reação realizada a 80 °C. Pode-se verificar a elevada seletividade para produtos C₅-C₇ nos instantes iniciais da reação evidenciando a forte acidez da amostra HPW33/CX que origina reações de oligomerização e *cracking*, tal como verificado para a amostra HPW10/CX. A partir dos 10 minutos de reação, esta seletividade para produtos C₅-C₇ diminui, surgindo a presença de hidrocarbonetos C₈, entre eles trimetilpentanos.

A seletividade para C₈ (excluindo TMP) ronda os 50% durante os primeiros 70 minutos de reação, invertendo-se a distribuição favoravelmente à formação de TMP. No entanto, nesta altura da reação, a produção de alquilado (C₅₊) era extremamente baixa, pelo que a aparente melhoria da produção de TMP em detrimento de DMH poderá estar dentro do erro associado ao limite de deteção de produtos através de cromatografia gasosa.

Nas reações realizadas a temperatura mais elevadas, 100 °C e 120 °C (Figura 4.27 e Figura 4.28, respetivamente), verifica-se o impacto do aumento da temperatura na oligomerização e na deposição de coque na superfície do catalisador. Ao longo da reação, a seletividade para produtos C₉₊ aumenta gradualmente, sendo 100% ao fim de 1 hora de reação para a reação realizada a 100 °C. No entanto, quando se utiliza uma temperatura superior, 120 °C, a formação de hidrocarbonetos mais pesados não é tão visível na distribuição de produtos, mas é refletida na quantidade de coque depositado no catalisador (cerca de 0.1 g/g_{cat}, ver Tabela 4.15).

A formação de coque é favorecida com o aumento da temperatura, pelo que o teor de coque depositado nos catalisadores aumenta com a temperatura da reação.

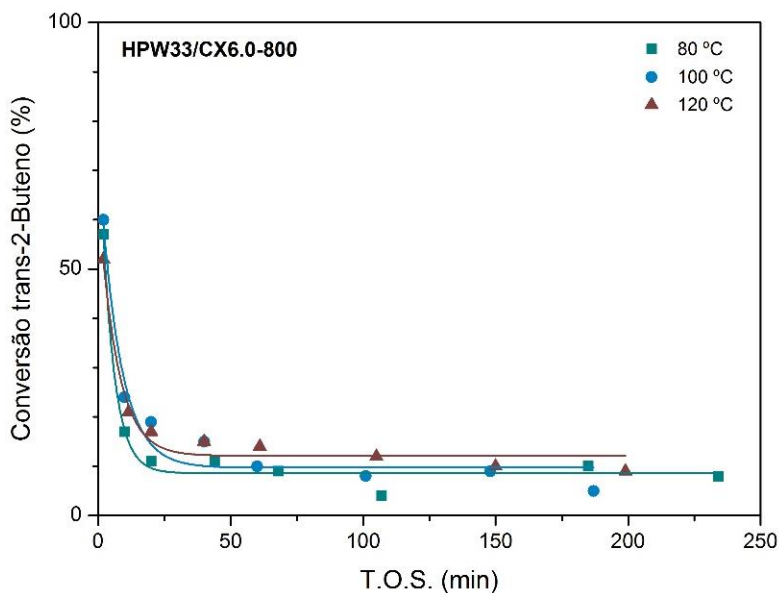


Figura 4.25 Evolução da conversão de *trans*-2-buteno ao longo do tempo de reação (T.O.S.) para a amostra HPW33/CX6.0-800 a diferentes temperaturas; Reação em fase gasosa: P_{atm} , $OSV = 1 \text{ h}^{-1}$, $I/O = 10:1$

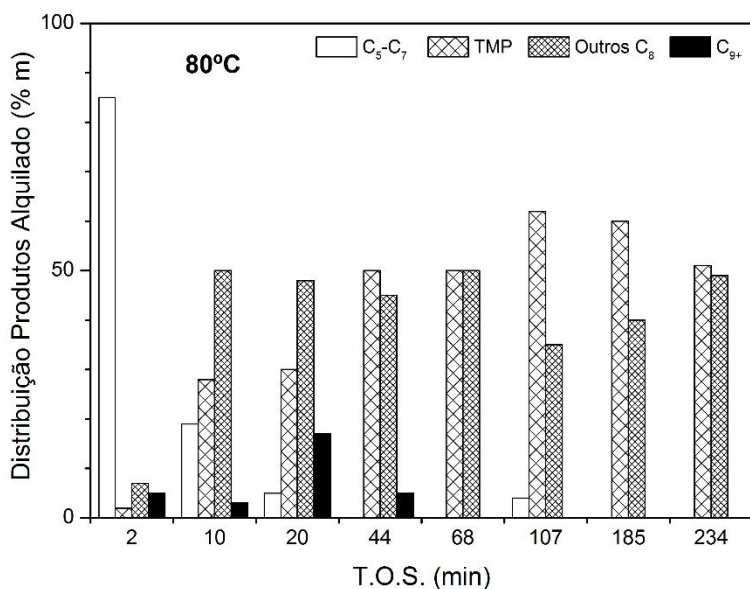


Figura 4.26 Variação da distribuição de alquilado (produtos C₅+) ao longo do tempo de reação, para a amostra HPW33/CX6.0-800, numa reação em fase gasosa a 80 °C, P_{atm} , $OSV = 1 \text{ h}^{-1}$, $I/O = 10:1$

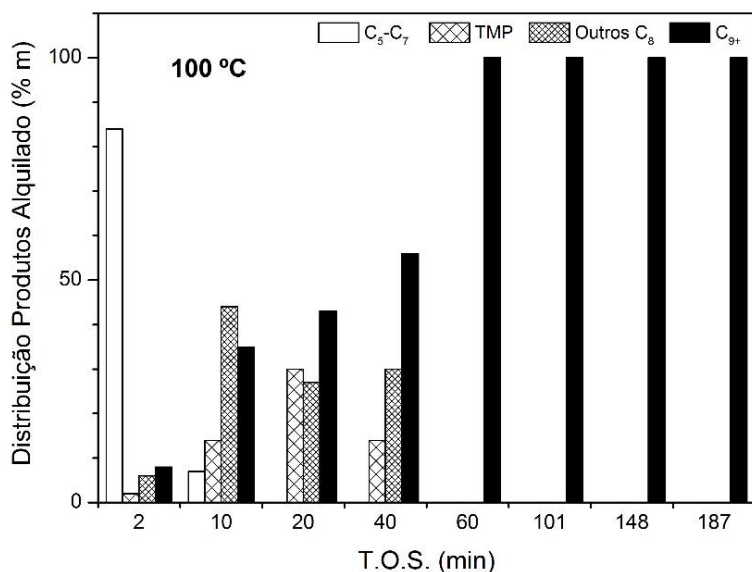


Figura 4.27 Variação da distribuição de alquilado (produtos C₅⁺) ao longo do tempo de reação, para a amostra HPW33/CX6.0-800, numa reação em fase gasosa a 100 °C, P_{atm}, OSV = 1 h⁻¹, I/O = 10:1

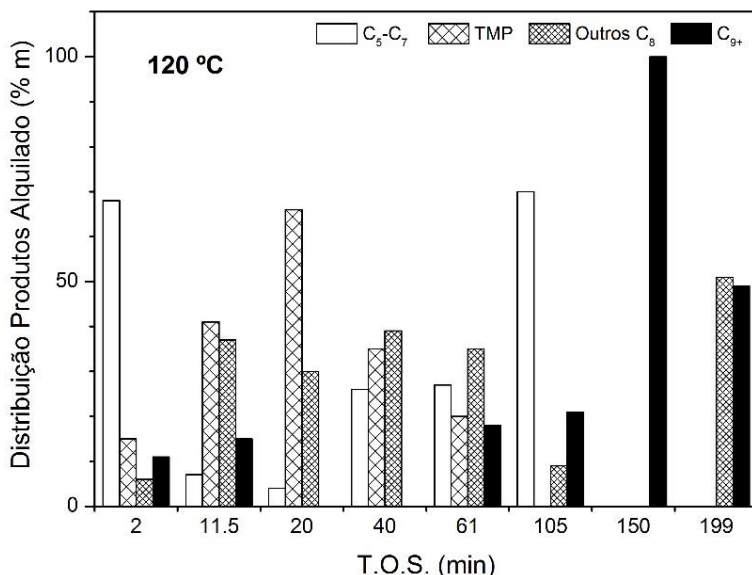


Figura 4.28 Variação da distribuição de alquilado (produtos C₅⁺) ao longo do tempo de reação, para a amostra HPW33/CX6.0-800, numa reação em fase gasosa a 120 °C, P_{atm}, OSV = 1 h⁻¹, I/O = 10:1

Tabela 4.15 Teor de coque depositado (% m/m_{cat}) na superfície do catalisador HPW33/CX após reação em fase gasosa a diferentes temperaturas

T _{reação} (°C)	Coque (% m _{coque} /m _{cat})
80	8.4
100	9.4
120	10.3

Na Figura 4.29 está representada a variação da conversão de *trans*-2-buteno ao longo do tempo de reação, para a amostra com o maior teor de HPW depositado, HPW50/CX, a três temperaturas de reação diferentes. O comportamento é idêntico ao verificado para a amostra HPW33/CX, observando-se uma maior atividade nos instantes iniciais da reação, que rapidamente decresce.

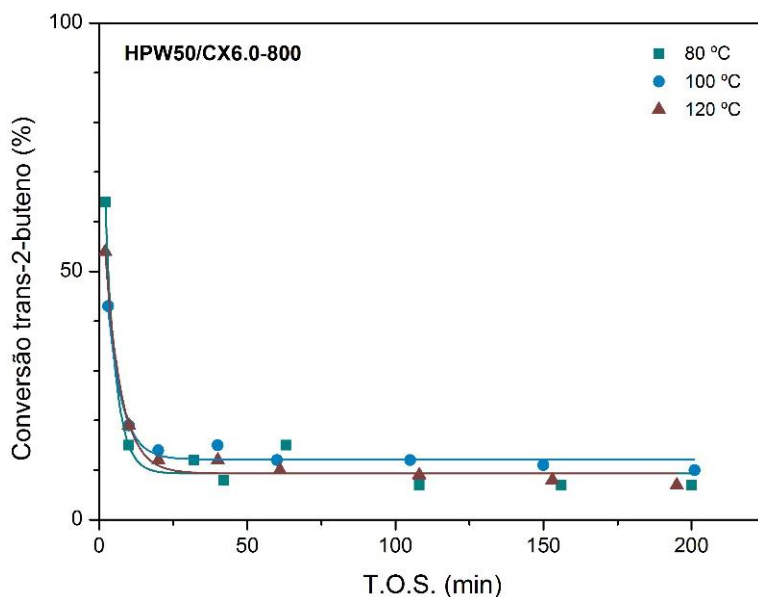


Figura 4.29 Evolução da conversão de *trans*-2-buteno ao longo do tempo de reação (T.O.S.) para a amostra HPW50/CX6.0-800 a diferentes temperaturas; Reação em fase gasosa: P_{atm}, OSV = 1 h⁻¹, I/O = 10:1

Ao contrário da amostra HPW33/CX, a amostra HPW50/CX apresenta uma maior seletividade para dimetilhexanos a 80 °C (Figura 4.30), o que significa que apesar de ser uma amostra mais ácida, a transferência de hidrogénio neste catalisador é

afetada pelo menor volume de poros disponíveis (ver Tabela 4.13), originando uma desativação mais rápida do mesmo.

Para temperaturas de reação mais altas (100 e 120 °C, respetivamente Figura 4.31 e Figura 4.32) observa-se novamente a maior tendência para a formação de hidrocarbonetos C_{9+} , refletido também no teor de coque depositado nestes catalisadores (Tabela 4.16), que como era esperado é maior do que na amostra HPW33/CX, devido à maior acidez do catalisador HPW50/CX.

A presença de produtos C_5 - C_7 ao fim de cerca de 1 hora de reação na amostra HPW50/CX a 120 °C justifica-se pela conjugação de dois fatores: a acidez do catalisador e a temperatura elevada. Esta combinação leva à ocorrência de reações de *cracking* das moléculas mais longas formadas (essencialmente C_{12}) através de reações de oligomerização.

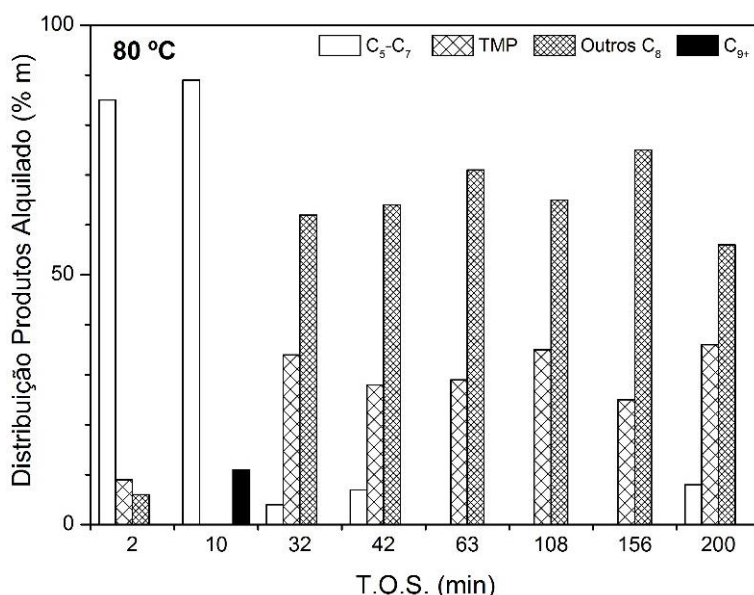


Figura 4.30 Variação da distribuição de alquilado (produtos C_{5+}) ao longo do tempo de reação, para a amostra HPW50/CX6.0-800, numa reação em fase gasosa a 80 °C, P_{atm} , OSV = 1 h⁻¹, I/O = 10:1

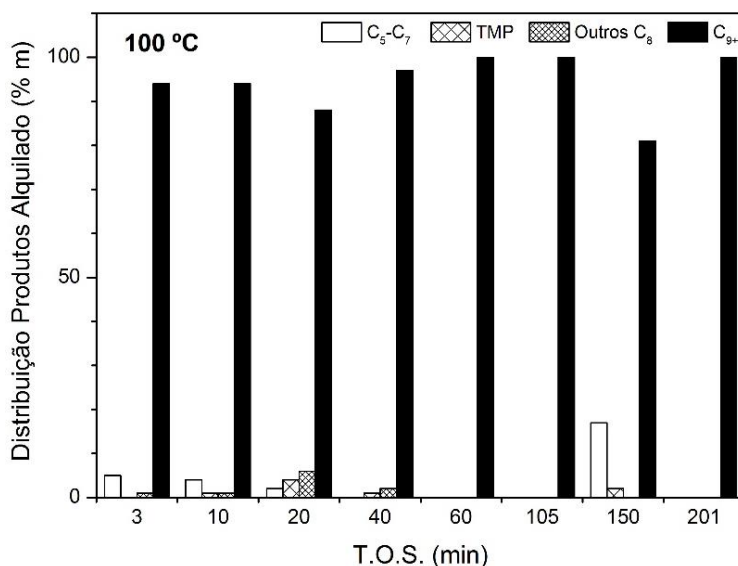


Figura 4.31 Variação da distribuição de alquilado (produtos C₅₊) ao longo do tempo de reação, para a amostra HPW50/CX6.0-800, numa reação em fase gasosa a 100 °C, P_{atm}, OSV = 1 h⁻¹, I/O = 10:1

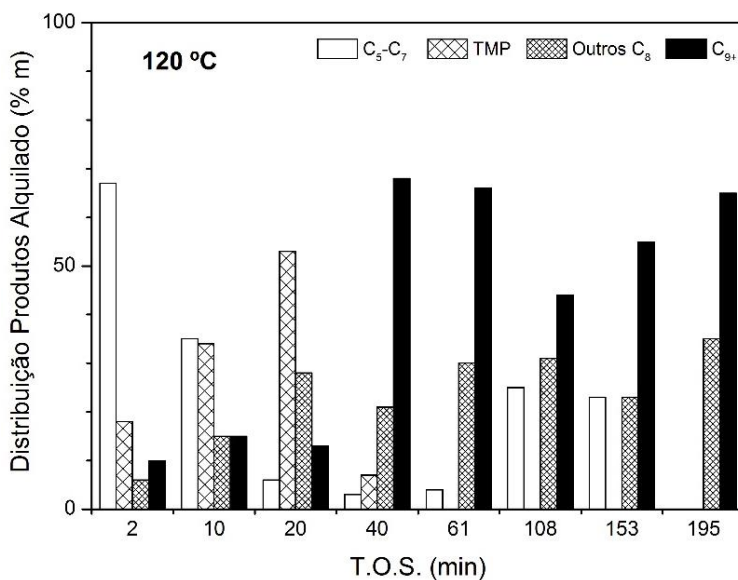


Figura 4.32 Variação da distribuição de alquilado (produtos C₅₊) ao longo do tempo de reação, para a amostra HPW50/CX6.0-800, numa reação em fase gasosa a 120 °C, P_{atm}, OSV = 1 h⁻¹, I/O = 10:1

Tabela 4.16 Teor de coque depositado (% m/m_{cat}) na superfície do catalisador HPW50/CX após reação em fase gasosa a diferentes temperaturas

T _{reação} (°C)	Coque (% m _{coque} /m _{cat})
80	13.6
100	13.7
120	14.6

Na Figura 4.33 apresenta-se uma comparação entre a atividade catalítica inicial (TOS = 2 min) na reação de alquilação em fase gasosa, dos xerogéis de carbono com diversos teores de HPW suportado, a diferentes temperaturas de reação utilizadas.

Para comparação apresenta-se ainda a atividade catalítica para HPW não suportado, na reação de alquilação a 80 °C em fase gasosa. Pode-se constatar que a utilização do ácido fosfotúngstico suportado nos xerogéis de carbono permite obter uma maior atividade catalítica inicial. Este facto deve-se à maior área superficial disponível para adsorção dos reagentes quando o HPW está suportado. Resultados idênticos foram obtidos por T. Blasco *et al.* [30] utilizando MCM-41 como suporte.

Determinou-se igualmente o teor de coque depositado no HPW não suportado, que foi testado na reação de alquilação a 80 °C, obtendo-se um valor de cerca de 1.0 % de coque por grama de amostra, comprovando-se também desta forma a melhoria da produtividade gerada pelo suporte.

Pode-se ainda concluir que o aumento da temperatura da reação apenas favorece a atividade catalítica da amostra com menor teor de HPW suportado (HPW10/CX). Na verdade, para as amostras HPW33/CX e HPW50/CX verifica-se uma diminuição da atividade com o aumento da temperatura.

De modo a comparar a capacidade dos heteropoliácidos suportados em xerogéis de carbono para a produção de alquilado, na Figura 4.34 está representada a evolução da taxa de produção de C₅₊ ao longo do tempo de reação, para a amostra HPW33/CX (esquerda) e HPW50/CX (direita). Pode-se verificar que amostra com maior teor de HPW tem a melhor capacidade para produzir alquilado, facto que pode ser justificado pela maior acidez deste material e, por conseguinte, maior número de centros ácidos onde as olefinas podem adsorver e ligar-se a moléculas de isobutano da carga.

Para a amostra HPW50/CX é possível ainda verificar que existe uma maior formação de produtos de alquilado nos primeiros instantes da reação realizada a 100 °C comparativamente às restantes temperaturas.

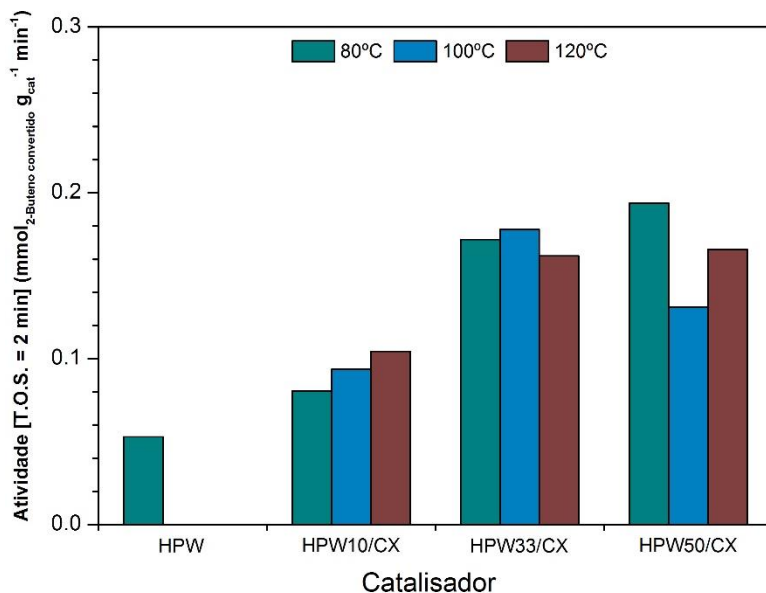


Figura 4.33 Atividade catalítica inicial (T.O.S. = 2 min) para a conversão de *trans*-2-buteno dos xerogéis de carbono com heteropoliácidos (HPW), a diferentes temperaturas de reação, em fase gasosa

Observando a distribuição dos produtos formados a esta temperatura pode-se constatar que a 100 °C as olefinas oligomerizam rapidamente logo nos instantes iniciais da reação, formando-se compostos C₉₊ em detrimento de hidrocarbonetos C₈, uma vez que a transferência de hidrogénio é mais favorável a temperaturas mais baixas.

O facto de não se observar o mesmo comportamento a 120 °C justifica-se pela maior formação de coque a esta temperatura, pelo que as moléculas mais pesadas ficam adsorvidas na estrutura do catalisador, enquanto a 100 °C as moléculas C₉₊ formadas, por não serem tão longas, conseguem desorver através da estrutura porosa do mesmo e são por isso detetadas pelo GC.

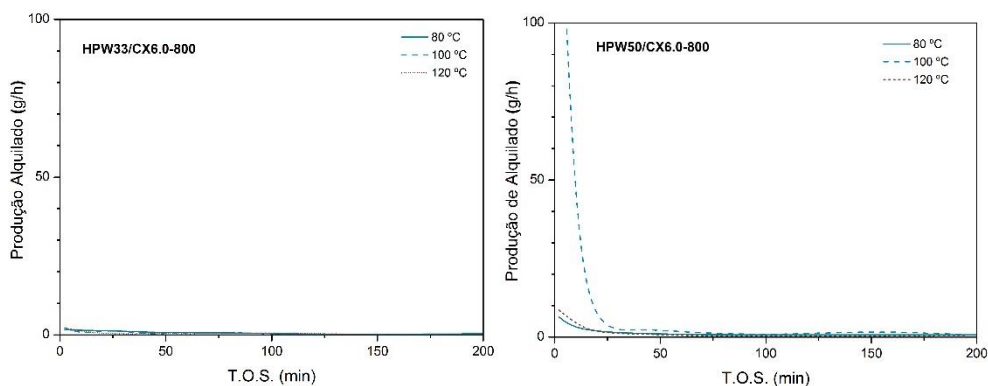


Figura 4.34 Evolução da taxa de produção de alquilado, C_{5+} , ao longo do tempo de reação, para as amostras HPW33/CX6.0-800 e HPW50/CX6.0-800, a diferentes temperaturas, na reação de alquilação em fase gasosa

Através da integração das curvas de produção de alquilado ao longo do tempo, é possível determinar a quantidade de produtos C_{5+} produzida e, deste modo, calcular a produtividade dos catalisadores (grama de alquilado produzido por grama de catalisador).

Na Figura 4.35 está representada a produtividade dos catalisadores HPW33/CX e HPW50/CX, nas diferentes temperaturas de reação utilizadas, após 3 horas de reação em fase gasosa. Logicamente, a amostra HPW50/CX apresenta uma maior produtividade do que a amostra HPW33/CX, visto conter um maior número de centros ácidos. Pode-se constatar que a 100 °C a amostra mais ácida demonstra uma produtividade consideravelmente maior que as restantes, precisamente devido aos produtos C_{9+} formados no início da reação, que conseguem desorver da superfície do catalisador.

Comparativamente a outros suportes utilizados para o HPW, tal como a sílica mesoporosa MCM-41 [30], os xerogéis com teores idênticos de HPW suportado na sílica demonstram uma maior produção de alquilado mas, por outro lado, uma maior quantidade de coque depositado na superfície devido ao maior volume de poros disponível.

A maior produção de alquilado quando se utiliza xerogel de carbono como suporte dos heteropoliácidos é justificada pelo maior diâmetro de poros, pelo que as moléculas desorvem mais facilmente da estrutura porosa, não havendo tanta probabilidade de sofrer nova alquilação e formar moléculas de maior tamanho.

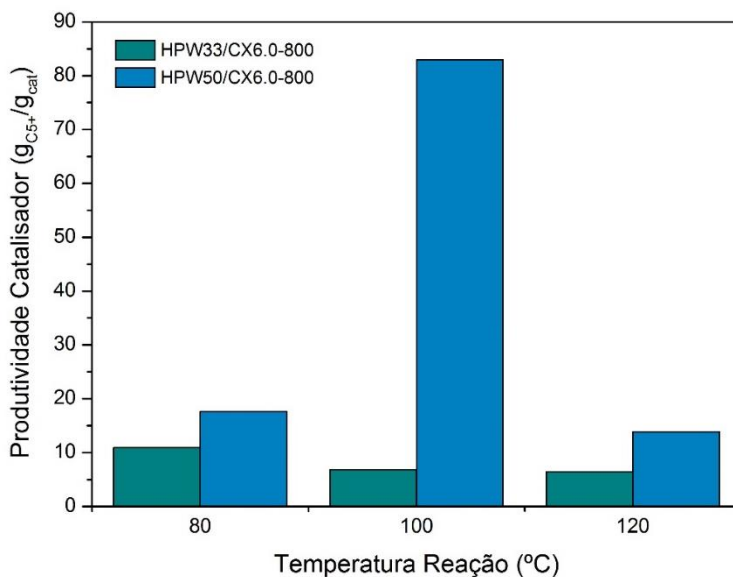


Figura 4.35 Alquilado produzido após cerca de 3 horas de reação em fase gasosa, para os catalisadores HPW33/CX6.0-800 e HPW50/CX6.0-800, a diferentes temperaturas de reação

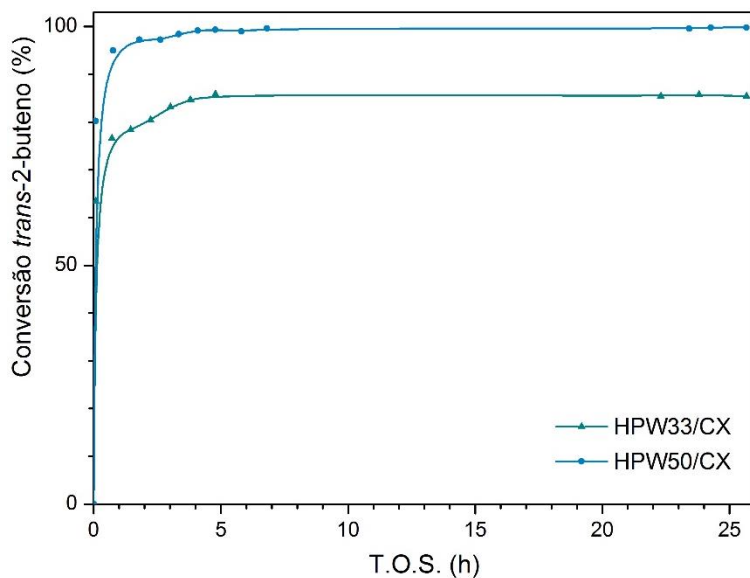


Figura 4.36 Variação da conversão de *trans*-2-buteno ao longo do tempo de reação (T.O.S) das amostras HPW33/CX e HPW50/CX, em fase líquida a 80 °C, 22 bar, I/O = 10:1

Os catalisadores HPW33/CX e HPW50/CX foram testados como catalisadores de alquilação no reator *batch*, em fase líquida, a 80 °C. Na Figura 4.36 está representada a conversão de *trans*-2-buteno ao longo do tempo de reação. Tal como nos resultados de fase gasosa, pode-se constatar que a amostra mais ácida (HPW50/CX) apresenta maior atividade para a conversão de *trans*-2-buteno, atingindo-se uma conversão de 80 % ao fim de cerca de 1 hora de reação, enquanto para a amostra HPW33/CX um valor semelhante só é alcançado ao fim de mais de 2 horas de reação.

Ao fim de 24 horas de reação, a amostra HPW33/CX converteu cerca de 85% do *trans*-2-buteno inicial e a amostra HPW50/CX converteu praticamente todo o *trans*-2-buteno existente no reator. A maior acidez das amostras pode justificar este fenómeno, indo de encontro aos resultados obtidos em fase gasosa.

Relativamente à seletividade para produtos C₅₊, na Figura 4.37 apresenta-se a distribuição de alquilado ao fim de 24 horas de reação. Analogamente aos resultados no reator de leito fixo, há uma maior presença de produtos C₉₊ para a amostra com maior número de centros ácidos, havendo uma maior seletividade para produtos C₈, nomeadamente TMP, para a amostra HPW33/CX. A menor acidez desta amostra, juntamente com o volume de poros disponível, permite que ocorra uma melhor transferência de hidrogénio entre as moléculas de isobutano da carga e os catiões iso-octil (i-C₈⁺), pelo que há uma maior formação de trimetilpentanos do que dimetilhexanos entre os hidrocarbonetos C₈.

De forma a verificar a viabilidade da regeneração dos xerogéis com heteropoliácidos após a reação, a amostra HPW33/CX foi submetida a análises de TPO (Anexo 7.2). Verificou-se que a queima total do coque depositado, mesmo que somente o *soft coke* (coque mais leve, que se decompõe a temperaturas mais baixas), só seria possível a uma temperatura superior a 500 °C, temperatura à qual já ocorre combustão do xerogel de carbono. Deste modo, não foi possível efetuar a regeneração do xerogel de carbono através da queima do coque.

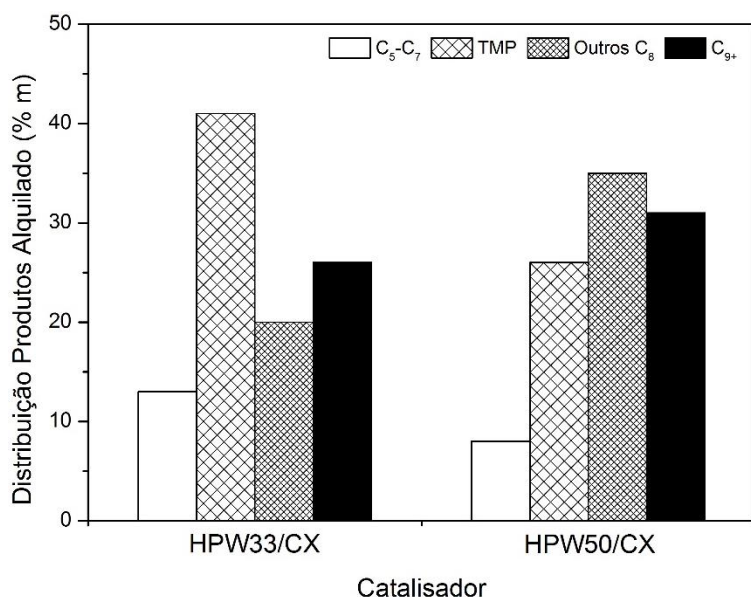


Figura 4.37 Distribuição de alquilação (produtos C₅+) após 24 horas de reação, para as amostras HPW33/CX e HPW50/CX, em fase líquida a 80 °C, 22 bar, I/O = 10:1

4.4 Zeólitos

Devido à inatividade demonstrada pelos materiais com grupos sulfônicos para a alquilação de isobutano e *trans*-2-butenos, e à impossibilidade de regenerar os catalisadores com HPW suportado em xerogéis de carbono através da queima do coque, decidiu-se avançar para um tipo de material com resultados comprovados na reação alquilação, o zeólito do tipo Y, o qual é possível regenerar através da queima do coque, sem afetar a sua estrutura.

Como referenciado anteriormente, apesar de ser ativo para a reação de alquilação, o zeólito HY desativa rapidamente. No entanto, de forma a aumentar o tempo de vida do zeólito, foram efetuados tratamentos de dessilicação para aumentar a área e o volume de mesoporos através da remoção do silício da estrutura, bem como a acidez do zeólito.

Os zeólitos utilizados (comercial e sintetizado) foram testados na reação de alquilação em fase gasosa e em fase líquida. Posteriormente os catalisadores foram regenerados e reutilizados na reação.

4.4.1 Caracterização

Os zeólitos foram caracterizados texturalmente, estruturalmente e quimicamente através de diversas técnicas.

Na Figura 4.38 estão representadas as isotérmicas de adsorção e desorção de azoto a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ da amostra HY comercial antes e após os tratamentos de dessilicação. A isotérmica da amostra original (HY) é típica de materiais microporosos, enquanto as restantes amostras apresentam isotérmicas típicas de materiais microporosos com alguma mesoporosidade (evidenciada pela subida acentuada no volume de N_2 adsorvido para $P/P_0 > 0.8$). Verifica-se que os tratamentos de dessilicação têm influência nas propriedades texturais do zeólito, pelas alterações nos volumes de azoto adsorvido e pelos alargamentos das histereses das curvas de desorção ($\text{DHY}_{0.4/30}$ e $\text{DHY}_{0.4/60}$).

As propriedades texturais das amostras de zeólito Y comercial (antes e após a dessilicação) estão resumidas na Tabela 4.17, na qual é possível verificar que a dessilicação do zeólito através de tratamentos alcalinos deu origem ao desenvolvimento de alguma mesoporosidade nos materiais, sendo que a área de mesoporos (S_{meso}) das amostras dessilicadas não excedeu $60\text{ m}^2/\text{g}$. Este ligeiro aumento da mesoporosidade era à partida previsível devido à baixa razão Si/Al do zeólito Y original (2.7) [139].

O volume total de poros da amostra original (HY) é de $0.39\text{ cm}^3/\text{g}$ (sendo o volume de mesoporos de $0.04\text{ cm}^3/\text{g}$) e o volume total de poros das amostras dessilicadas permanece, de uma forma geral, inalterado. No entanto, o volume de mesoporos das amostras DHY aumenta (sendo $0.09\text{ cm}^3/\text{g}$ para $\text{DHY}_{0.4/30}$ o valor mais elevado entre as amostras), o que também indica que o tratamento alcalino foi bem-sucedido no que diz respeito à criação de mesoporosidade.

Todas as amostras dessilicadas apresentam uma redução na área específica BET, o que se deve provavelmente ao colapso da estrutura após a remoção de Si. No entanto, as amostras $\text{DHY}_{0.4/30}$ e $\text{DHY}_{1/60}$ apresentam perdas de área específica de aproximadamente $200\text{ m}^2/\text{g}$ e $300\text{ m}^2/\text{g}$, respetivamente, em comparação com o zeólito HY original.

Estas amostras também apresentam perdas elevadas de volume de microporos, pelo que deverá ter ocorrido um bloqueio dos microporos devido a alguma parte das espécies de Si ou Al dissolvidas regressarem à estrutura do zeólito, em detrimento da criação de mesoporos.

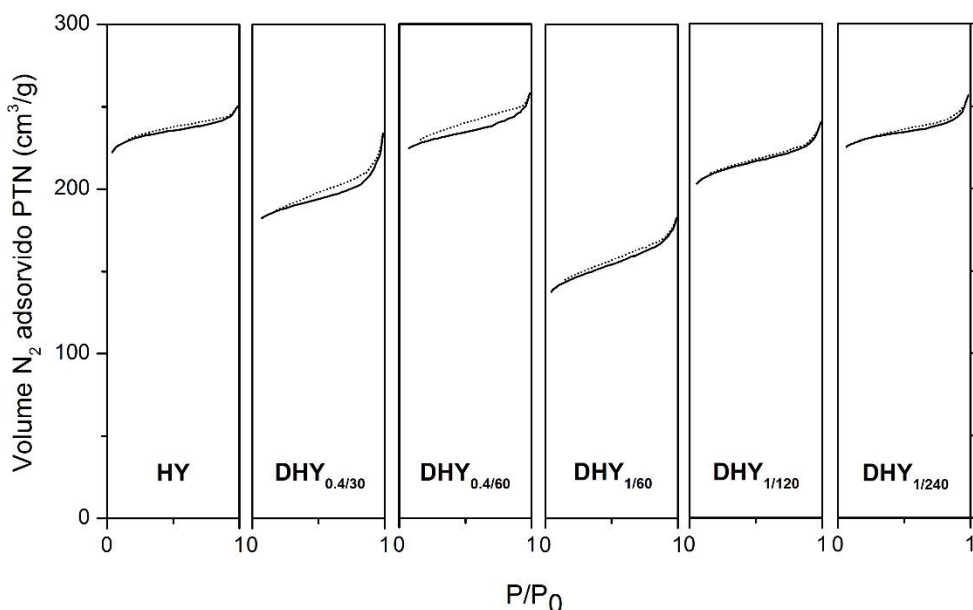


Figura 4.38 Isotérmicas de adsorção e desorção de N₂ a -196 °C para as amostras de zeólito Y comercial (original e dessilicada em diversas condições)

Tabela 4.17 Propriedades texturais do zeólito Y comercial antes e após a dessilicção, obtidas das isotérmicas de adsorção e desorção de N₂ a -196 °C

Amostra	S_{BET}^{10} (m ² /g)	S_{meso}^{11} (m ² /g)	V_{poro}^{12} (cm ³ /g)	V_{micro}^{11} (cm ³ /g)	V_{meso}^{13} (cm ³ /g)	d_{poro}^{14} (nm)
HY	866	25	0.39	0.35	0.04	6.4
DHY _{0.4/30}	678	46	0.36	0.27	0.09	7.9
DHY _{0.4/60}	835	47	0.40	0.33	0.07	5.6
DHY _{1/60}	540	60	0.28	0.20	0.08	5.5
DHY _{1/120}	777	43	0.37	0.31	0.06	6.0
DHY _{1/240}	726	42	0.36	0.29	0.07	6.4

O zeólito Y obtido pela síntese em autoclave foi igualmente caracterizado texturalmente através da adsorção e desorção de N₂ a -196 °C. As isotérmicas da amostra original e das amostras após dessilicção estão representadas na Figura 4.39. É possível verificar um comportamento semelhante ao observado anteriormente na amostra comercial, nomeadamente a isotérmica típica de materiais microporosos para a amostra original e o aparecimento de sinais de mesoporosidade pela subida abrupta do volume de N₂ adsorvido para P/P₀ superiores a 0.8.

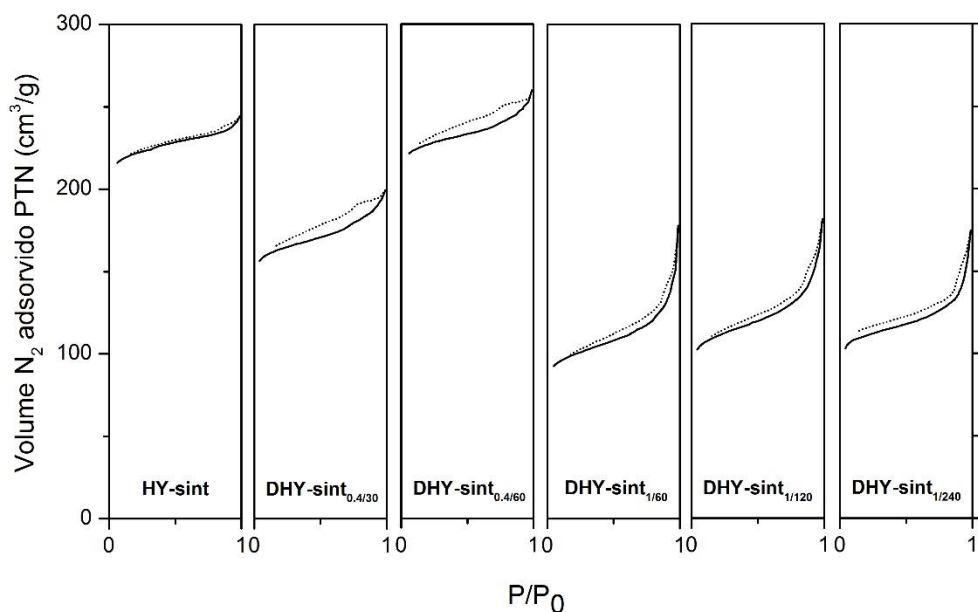


Figura 4.39 Isotérmicas de adsorção e desorção de N_2 a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ para as amostras de zeólito Y sintetizado (original e dessilicado em diversas condições)

As propriedades texturais das amostras de zeólito Y sintetizado, antes (HY-sint) e após dessilicção (DHY-sint) estão resumidas na Tabela 4.18. Comparativamente à amostra comercial, o zeólito HY-sint apresenta uma menor área específica (S_{BET}), embora contenha uma maior área e um maior volume de mesoporos, S_{meso} e V_{meso} , respectivamente.

A dessilicção leva a uma maior perda de área específica em relação à verificada com a amostra comercial aplicando tratamentos de dessilicção nas mesmas condições.

De igual forma, o volume de mesoporos criado nas amostras DHY-sint é consideravelmente maior do que no zeólito Y comercial. Este fenómeno pode evidenciar a presença de um maior teor de Si extra-rede no zeólito comercial que no zeólito sintetizado, pelo que ocorre uma maior dessilicção na rede cristalina deste último e a mesoporosidade gerada é maior.

Por este motivo, o d_{poro} médio aumenta consideravelmente após os tratamentos com a solução aquosa de NaOH.

Tabela 4.18 Propriedades texturais do zeólito Y sintetizado, antes e após a dessilicação, obtidas das isotérmicas de adsorção e desorção de N₂ a -196 °C.

Amostra	S _{BET} ¹⁰ (m ² /g)	S _{meso} ¹¹ (m ² /g)	V _{poro} ¹² (cm ³ /g)	V _{micro} ¹¹ (cm ³ /g)	V _{meso} ¹³ (cm ³ /g)	d _{poro} ¹⁴ (nm)
HY-sint	818	34	0.38	0.33	0.05	5.6
DHY-sint _{0,4/30}	607	51	0.31	0.23	0.08	6.1
DHY-sint _{0,4/60}	838	44	0.40	0.33	0.07	6.4
DHY-sint _{1/60}	367	61	0.28	0.19	0.15	9.7
DHY-sint _{1/120}	409	60	0.28	0.15	0.14	9.0
DHY-sint _{1/240}	415	47	0.27	0.15	0.12	10.0

Com o objetivo de quantificar a eficácia da dessilicação, os teores de Si e de Al na estrutura dos zeólitos foram determinados através de ICP-AES, e assim calculada a razão Si/Al. Deste modo podemos verificar qual a influência da razão Si/Al nas propriedades dos zeólitos.

Na Tabela 4.19 apresentam-se os resultados obtidos na determinação de Si e Al por ICP-AES. Pode-se constatar que, tanto para a amostra comercial como para a amostra sintetizada, há uma diminuição da razão Si/Al com a dessilicação tal como era esperado. Apesar de a amostra comercial HY original apresentar uma maior razão de Si/Al que a amostra sintetizada HY-sint, o efeito do tratamento alcalino é semelhante nos dois zeólitos.

Verifica-se que para tratamentos mais longos e utilizando uma maior concentração de solução alcalina a remoção de Si é mais pronunciada, enquanto para tratamentos com concentrações menores de NaOH e por um período mais curto a razão Si/Al mantém-se praticamente inalterada.

Apesar de haver uma diminuição nas razões Si/Al há um ligeiro aumento da presença de Si e de Al na estrutura dos zeólitos. Este aumento evidencia a remoção de outros elementos da estrutura do zeólito, tais como o oxigénio, que pode existir sob a forma de espécies silícicas extra-rede e ser assim removido com a dessilicação [159].

Tabela 4.19 Resultados de análise elementar ao Si e Al das amostras de zeólito Y (comercial e sintetizado) antes e após os tratamentos de dessilicação

Amostra	Si ²⁴ (%)	Al ²⁵ (%)	Razão Si/Al	Amostra	Si ²⁴ (%)	Al ²⁵ (%)	Razão Si/Al
HY	26.1	9.6	2.72	HY-sint	24.2	11.9	2.03
DHY _{0.4/30}	29.1	11.0	2.65	DHY-sint _{0.4/30}	24.8	12.4	2.00
DHY _{0.4/60}	30.3	11.2	2.71	DHY-sint _{0.4/60}	25.6	13.3	1.92
DHY _{1/60}	29.6	12.0	2.47	DHY-sint _{1/60}	25.0	14.2	1.76
DHY _{1/120}	29.0	11.9	2.44	DHY-sint _{1/120}	24.1	13.7	1.76
DHY _{1/240}	26.4	11.6	2.28	DHY-sint _{1/240}	22.8	15.4	1.48

Os zeólitos foram caracterizados estruturalmente através de difração de raios-X (DRX). Na Figura 4.40 e na Figura 4.41 estão representados os difractogramas para o zeólito Y comercial e sintetizado, respetivamente, antes e após a dessilicação. Pode-se verificar que todas amostras apresentam os picos característicos de um zeólito do tipo Y (FAU) [160]. Os picos das amostras originais (HY e HY-sint) apresentam intensidades muito semelhantes, pelo que se poderá considerar que a síntese do zeólito Y foi bem conseguida. Para as amostras de zeólito Y comercial após dessilicação, os seus difractogramas apresentam picos bastante intensos, fazendo crer que a estrutura cristalina do zeólito não foi afetada pelo tratamento alcalino. Para o zeólito Y sintetizado devido aos tratamentos de dessilicação observa-se a diminuição da intensidade dos picos (excetuando a amostra DHY-sint_{1/60}) originando na maioria dos casos sólidos amorfos, caracterizados pela presença de bossas (DHY-sint_{0.4/60}).

A análise do efeito da dessilicação na cristalinidade dos zeólitos foi feita com base nas áreas do pico de maior intensidade (111) e considerando as amostras originais HY e HY-sint com cristalinidade 100%, entre as restantes amostras. Na Tabela 4.20 apresentam-se as cristalinidades dos materiais após dessilicação. Verifica-se que para o zeólito Y comercial a cristalinidade é, de uma forma geral, melhorada após a remoção de Si. Este facto poderá estar relacionado com a presença de espécie silícicas extra-rede na amostra original, que após o tratamento com NaOH são removidas e originam picos mais intensos de DRX [128]. Em relação às amostras de

²⁴ AAC

²⁵ ICP-AES

zeólito Y sintetizado, verifica-se uma perda significativa de cristalinidade, provavelmente devido à ausência de espécies de Si extra-rede na estrutura durante o tratamento alcalino, sendo a remoção exclusivamente no interior da rede do zeólito. Uma vez que quanto maior for a razão Si/Al, maior será a estabilidade da estrutura do zeólito, o zeólito sintetizado, apresentando uma razão Si/Al menor terá uma estrutura menos estável e com menor cristalinidade [139, 161, 162].

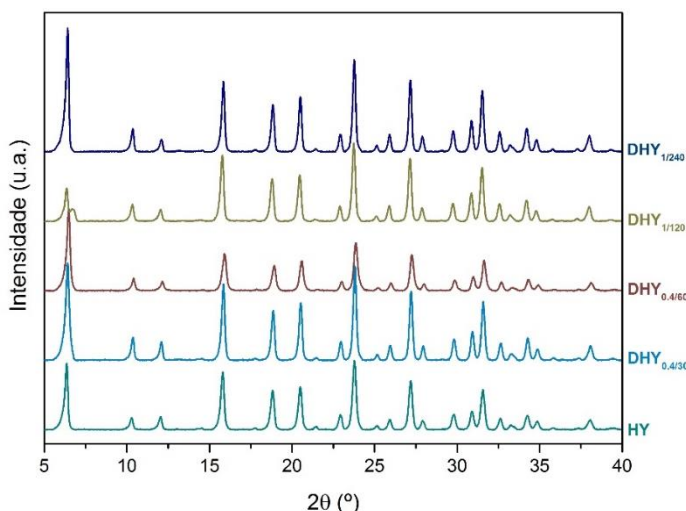


Figura 4.40 Difractogramas de raios-X do zeólito Y comercial antes e após os tratamentos de dessilicação

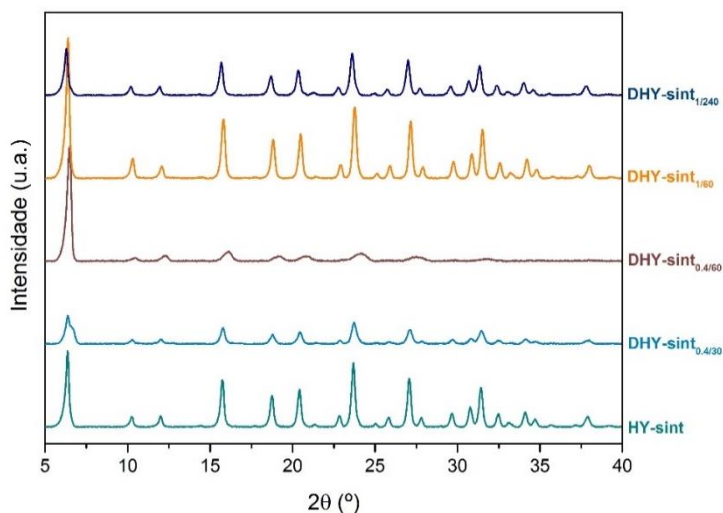


Figura 4.41 Difractogramas de raios-X do zeólito Y sintetizado antes e após os tratamentos de dessilicação

Tabela 4.20 Cristalinidade dos zeólitos Y (comercial e sintetizado) antes e após dessilicação, determinada a partir dos resultados de difração de raios-X

Amostra	Crist. ²⁶ (%)	Amostra	Crist. ²⁶ (%)
HY	100	HY-sint	100
DHY _{0.4/30}	161	DHY-sint _{0.4/30}	36
DHY _{0.4/60}	123	DHY-sint _{0.4/60}	123
DHY _{1/60}	n.d.	DHY-sint _{1/60}	81
DHY _{1/120}	102	DHY-sint _{1/120}	n.d.
DHY _{1/240}	168	DHY-sint _{1/240}	70

Em meio aquoso, os centros ácidos de Lewis dum zeólito ao ligarem-se a moléculas de água passam a apresentar acidez de Brönsted. No entanto, as moléculas de água também podem reagir com centros ácidos de Brönsted formando assim iões H_3O^+ , que apresentam uma acidez menor que os centros de Brönsted. Apesar destas limitações, os métodos de titulação podem ser utilizados para avaliar a acidez global da superfície dos zeólitos. Desta forma, a acidez global dos zeólitos, antes e após os tratamentos alcalinos, foi determinada através de titulações com HCl (após 48 h de agitação num a solução de NaOH), com o intuito de comparar os efeitos das diferentes condições de dessilicação na acidez dos materiais. Na Tabela 4.21 apresentam-se os valores para a acidez total do zeólito Y comercial antes e após a dessilicação, determinada por titulação. De uma forma geral, pode-se concluir que a dessilicação dos zeólitos permite aumentar a acidez total, devido ao aumento dos átomos de alumínio por grama de zeólito e, conseqüentemente, dando origem a um maior número de centros ácidos por grama de catalisador.

No entanto, de modo a obter uma quantificação mais precisa em relação à quantidade e à força dos centros ácidos, também se realizaram análises de desorção de amoníaco a temperatura programada (TPD-NH₃). Na Tabela 4.21 está apresentado o teor de moléculas NH₃ adsorvidas por grama de catalisador, para o zeólito Y comercial. Pode-se observar que existe uma diferença considerável entre a acidez obtida através de titulação e através de TPD-NH₃. Tal como referido anteriormente, este facto pode dever-se à interação entre as moléculas de água e aos centros de Lewis, que ao atuarem como centros de Brönsted reagem com um maior número de moléculas de NaOH (antes da titulação com HCl). Para além desta

²⁶ Calculado a partir da área do pico mais intenso (111), considerando as amostras iniciais, HY e HY-sint, com cristalinidade 100%.

razão, o facto de se utilizar NaOH (o agente alcalino utilizado na dessilicação) como base, mesmo que numa concentração baixa, pode resultar numa reação com os centros ácidos do zeólito mas também com os átomos de Si da estrutura, pelo que o consumo de NaOH é maior que o esperado. Outra explicação possível pode estar relacionada com a baixa precisão do método de titulação. Apesar da diferença entre os dois métodos, ambos demonstram a mesma acidez relativa entre as amostras.

Tabela 4.21 Propriedades ácidas do zeólito Y comercial (original e dessilicado)

Amostra	Acidez Total	
	mmol _{H+} /g ¹⁵	mmol _{NH3} /g ²⁷
HY	2.11 ± 0.07	1.08
DHY _{0.4/30}	3.38 ± 0.14	2.29
DHY _{0.4/60}	3.72 ± 0.07	2.46
DHY _{1/60}	2.81 ± 0.14	1.07
DHY _{1/120}	3.08 ± 0.07	1.80
DHY _{1/240}	2.96 ± 0.07	1.26

As amostras DHY_{0.4/30} e DHY_{0.4/60} apresentam a maior acidez, sendo esta última a amostra com maior teor de centros ácidos. Desta forma pode-se concluir que o tratamento com uma solução de NaOH com baixa concentração (0.4 M) permite remover um maior teor de átomos de Si, pelo que o teor de átomos de Al por grama de catalisador aumenta, tornando a amostra mais ácida [137].

Por outro lado, a amostra DHY_{1/60} demonstra uma acidez, determinada por TPD-NH₃, semelhante à da amostra original. Assumindo que a adsorção de NH₃ é igualmente eficaz em todas as análises efetuadas, o decréscimo acentuado da área específica BET desta amostra, embora resultando numa maior área de mesoporos, pode ter originado um colapso da estrutura e/ou um bloqueio dos microporos (tal como os resultados da adsorção de N₂ aparentam demonstrar), o que poderá justificar a menor acidez desta amostra. Outra razão pode estar relacionada com a possível eliminação de átomos de Al da estrutura do zeólito com a remoção de Si e, consequentemente, um menor número de centros ácidos disponíveis para a adsorção de NH₃.

²⁷ Obtido por desorção de NH₃ a temperatura programada

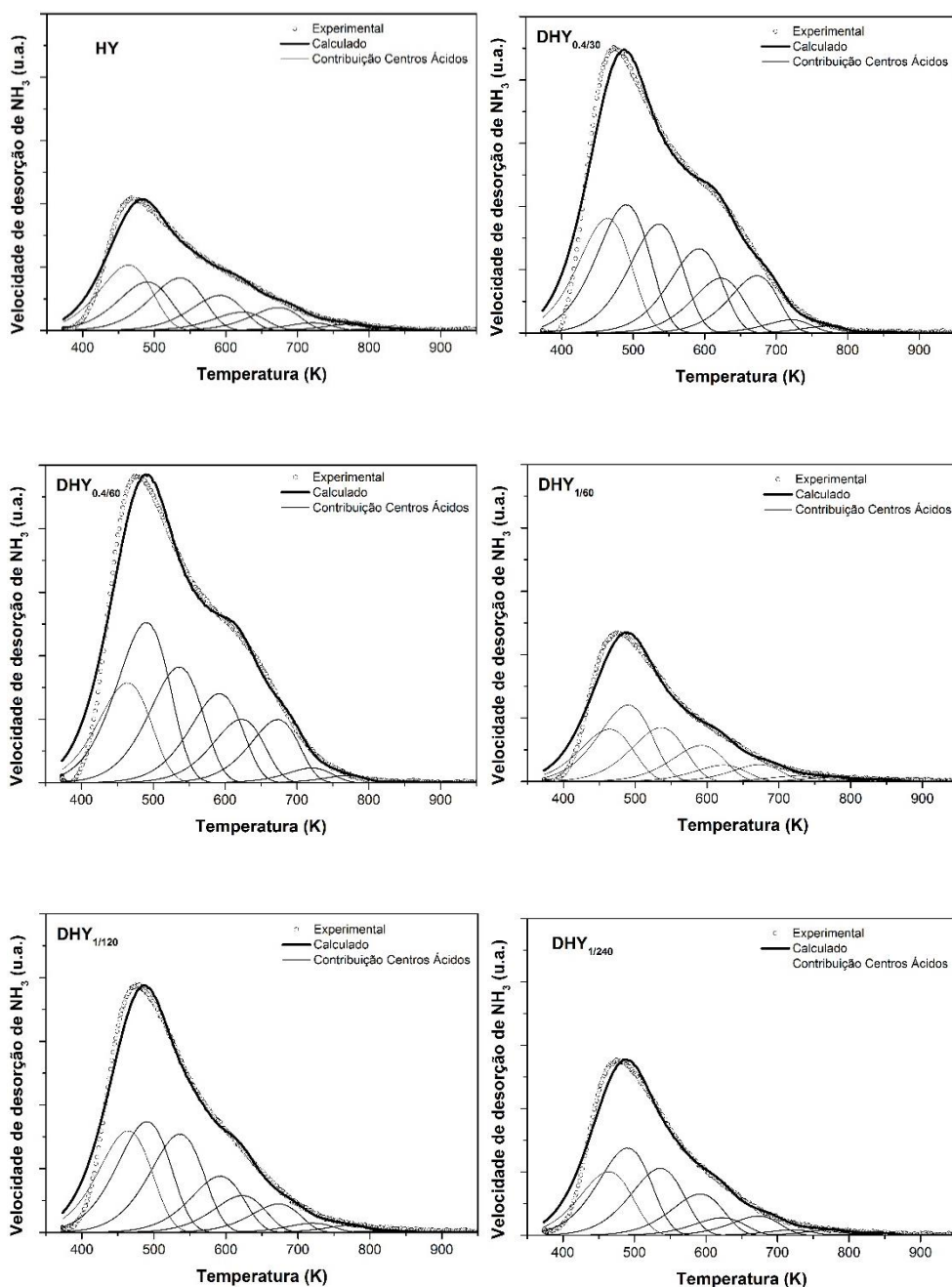


Figura 4.42 Curvas de desorção de NH₃ a temperatura programada (TPD-NH₃) para as amostras de zeólito Y comercial (original e dessilicado) – Curvas de desconvolução obtidas através da aplicação da Equação 24

Na Figura 4.42 estão representadas as curvas de TPD-NH₃ para o zeólito Y comercial, antes e após dessilicação, com as respectivas curvas obtidas pelo método desconvolução numérica, ajustando os resultados experimentais à Equação 24. Todas as curvas experimentais apresentam um pico máximo a cerca de 200 °C (475 K), que está relacionado com os centros ácidos mais fracos. A intensidade do pico é mais elevada para as amostras DHY_{0.4/30} e DHY_{0.4/60}, cujas curvas também apresentam uma bossa a cerca de 375 °C (650 K), atribuído à presença de centros ácidos fortes. Desta forma, conclui-se que o tratamento de dessilicação com uma solução aquosa de NaOH de baixa concentração gera uma maior acidez nos zeólitos e, para além disso, origina centros ácidos mais fortes.

Para além da área abaixo das curvas de TPD ser diretamente proporcional ao número total de centros ácidos do catalisador onde há adsorção de amónia, a área abaixo de cada curva componente é proporcional ao número de centros ácidos com a energia de ativação escolhida previamente, para a adsorção de NH₃. A distribuição dos centros ácidos, consoante a energia de ativação, do zeólito Y comercial antes e após dessilicação, está representada na Figura 4.43. A Tabela 4.22 apresenta o número relativo de centros ácidos (%) em função da energia de ativação para a desorção de amoníaco, das amostras HY e DHY comercial. Pode-se observar que todas as amostras apresentam um baixo teor de centros ácidos com E_i superiores a 165 kJ/mol. No entanto, na maioria das amostras dessilicadas verifica-se um aumento em todos os tipos de centros ácidos (com diferentes energias de ativação para desorção de NH₃) em comparação com a amostra original (HY), o que significa que o número de centros ácidos disponíveis (por grama de catalisador) aumenta com o tratamento de dessilicação. Estes resultados estão de acordo com as propriedades texturais, uma vez que tanto a área como o volume de mesoporos aumentam com a remoção de Si, pelo que a permanência dos átomos de Al (associados à acidez do zeólito) na estrutura levam a um aumento da razão (centros ácidos)/(massa catalisador), com exceção da amostra DHY_{1/60}, como referido anteriormente. As amostras DHY_{0.4/30} e DHY_{0.4/60} apresentam os maiores teores de centros ácidos entre as amostras provenientes do zeólito Y comercial, demonstrando também um aumento em centros ácidos mais fortes (75 – 105 kJ/mol), evidenciando assim que ao utilizar concentrações baixas de NaOH na dessilicação se obtém zeólitos com centros ácidos fortes que podem ter influência na sua atividade catalítica para a alquilação de isobutano e *trans*-2-butenos. O aumento da força ácida nestas amostras pode dever-se ao isolamento dos centros ácidos através da remoção de Si, deixando de existir grupos Al-O-Si-O-Al [128]. Também a remoção

de Si favorece a forte interação entre O e Al, enfraquecendo assim as ligações O-H, que consequentemente aumentam a força ácida do protão [156].

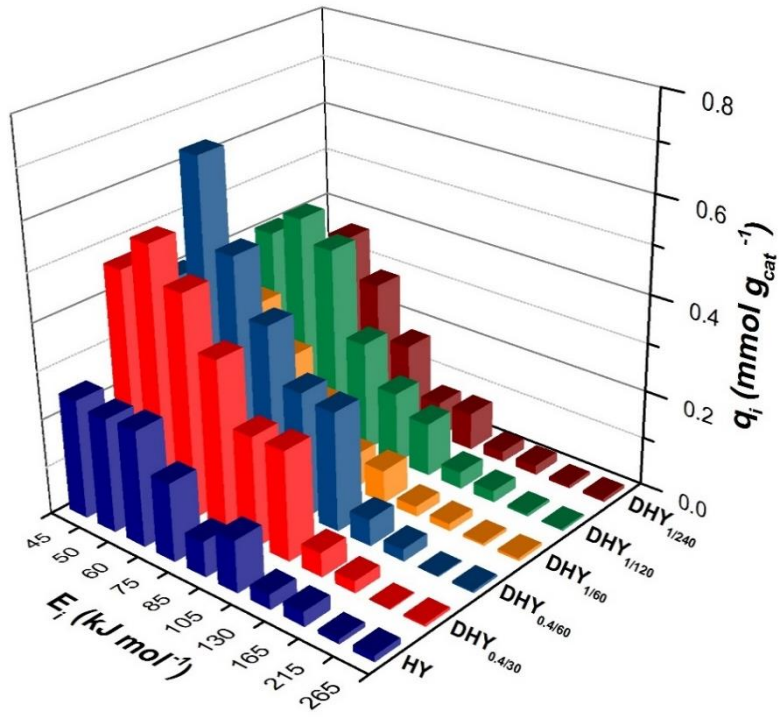


Figura 4.43 Distribuição da quantidade de centros ácidos consoante a energia de desorção de NH₃ associada, obtida segundo a Equação 24, para as amostras de zeólito Y comercial (original e após dessilicação)

Tabela 4.22 Número relativo de centros ácidos para as diferentes amostras de zeólito Y comercial (original e calcinado) antes e após dessilicação, consoante a energia de desorção associada

Número de centros ácidos (%)										
	Energia (kJ mol ⁻¹)									
	45	50	60	75	85	105	130	165	215	265
HY	24.9	19.1	21.0	13.8	7.2	8.5	2.7	2.0	0.6	0.3
DHY _{0.4/30}	19.8	22.9	19.7	15.1	9.7	9.7	2.1	1.0	0.0	0.2
DHY _{0.4/60}	15.9	26.5	19.4	14.8	10.3	9.8	2.2	1.0	0.0	0.1
DHY _{1/60}	19.4	29.3	21.0	13.9	6.2	6.2	1.8	1.3	0.4	0.4
DHY _{1/120}	22.1	25.0	22.5	12.7	8.2	6.1	1.8	1.2	0.2	0.1
DHY _{1/240}	20.2	28.6	22.3	13.6	5.7	6.0	1.6	1.4	0.4	0.4

As propriedades ácidas das amostras de zeólito Y sintetizado (antes e após dessilicação) também foram analisadas. Na Tabela 4.23 apresenta-se a acidez total das amostras sintetizadas, obtida por titulação e por TPD-NH₃. Como para o caso do zeólito comercial, existe uma grande diferença entre os valores obtidos por titulação com HCl e os resultados de TPD-NH₃. Considera-se que os motivos que explicam esta diferença serão os mesmos que referidos para o zeólito Y comercial: as limitações do método de titulação para determinação da acidez e a utilização de NaOH (0.05 M) como base forte para reagir com os centros ácidos, que pode ter interagido com o Si que permaneceu estrutura.

Pode-se verificar que também neste caso a dessilicação permite aumentar a acidez total da amostra, para além da criação de porosidade. No entanto, os valores obtidos são significativamente menores que para o zeólito comercial. Tal facto deve-se ao maior teor de átomos de Si nas amostras sintetizadas, que se traduz numa menor acidez da amostra original HY-sint em relação à amostra comercial HY. Assim, apesar do aumento do valor global com a remoção dos átomos de Si, os valores são de uma maneira geral inferiores aos da amostra comercial.

Tabela 4.23 Propriedades ácidas do zeólito Y sintetizado (original e dessilicado)

Amostra	Acidez Total	
	mmol _{H+} /g ¹⁵	mmol _{NH3} /g ²⁷
HY-sint	2.55 ± 0.14	0.74
DHY-sint _{0.4/30}	3.32 ± 0.19	0.86
DHY-sint _{0.4/60}	4.38 ± 0.18	1.56
DHY-sint _{1/60}	3.18 ± 0.12	1.08
DHY-sint _{1/120}	3.74 ± 0.07	0.99
DHY-sint _{1/240}	3.14 ± 0.14	0.77

A distribuição dos centros ácidos foi igualmente obtida para as amostras de zeólito sintetizadas, estando os respetivos diagramas TPD-NH₃ e as curvas correspondentes aos diferentes tipos de centro ácido representadas na Figura 4.44. Estando as figuras na mesma escala que anteriormente, pode-se constatar que de uma forma geral a quantidade de NH₃ adsorvido é muito menor que nas amostras de zeólito Y comercial. Comparativamente com a amostra original HY-sint, verifica-se um ligeiro aumento da intensidade das curvas, surgindo uma ligeira bossa para valores de temperatura mais elevados.

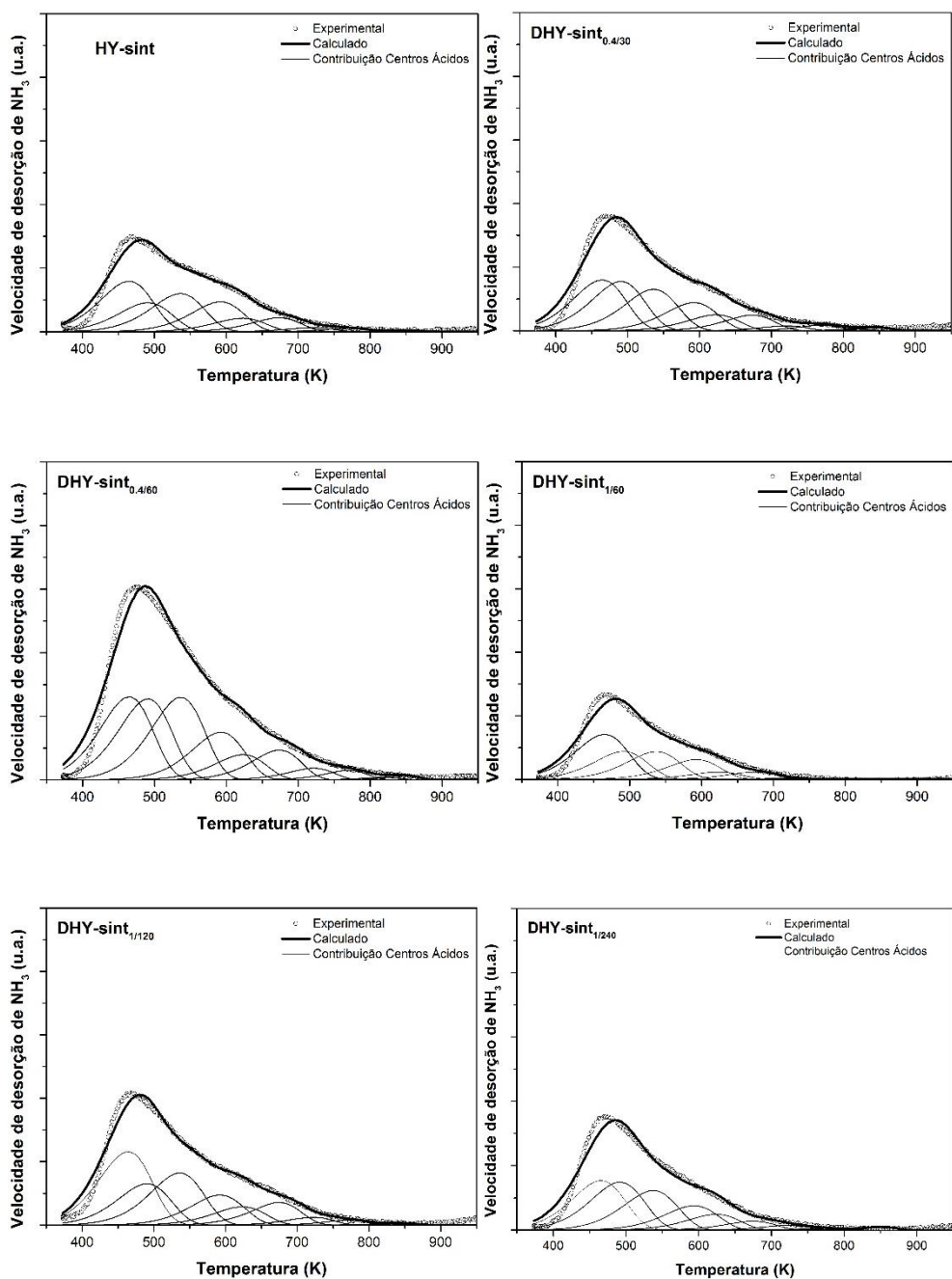


Figura 4.44 Curvas de desorção de NH₃ a temperatura programada (TPD-NH₃) para as amostras de zeólito Y sintetizado (original e dessilicado) – Curvas de desconvolução obtidas através da aplicação da Equação 24

No entanto, a amostra DHY-sint_{0.4/60} apresenta um aumento significativo do pico correspondente aos centros ácidos mais fracos (temperaturas mais baixas de desorção). Na Figura 4.45 está representada a quantidade de NH₃ adsorvido em cada um dos tipos de centro ácido estudado (dentro da gama de energias de ativação para a desorção de NH₃ escolhidas), para as amostras de zeólito Y sintetizado (antes e após dessilicação com NaOH). Observa-se uma maior presença de centros ácidos com energias entre 45 e 75 kJ/mol na generalidade das amostras.

Para as amostras DHY-sint_{0.4/60} e DHY-sint_{1/60} observa-se um aumento da quantidade de centros ácidos em toda a gama de energias, verificando-se um aumento de centros mais fortes para a amostra DHY-sint_{0.4/60}. Na Tabela 4.24 pode-se visualizar o número relativo dos diferentes tipos de centros ácidos, para os zeólitos sintetizados. Verifica-se que em termos de distribuição há uma maior presença de centros ácidos mais fracos após o tratamento de dessilicação.

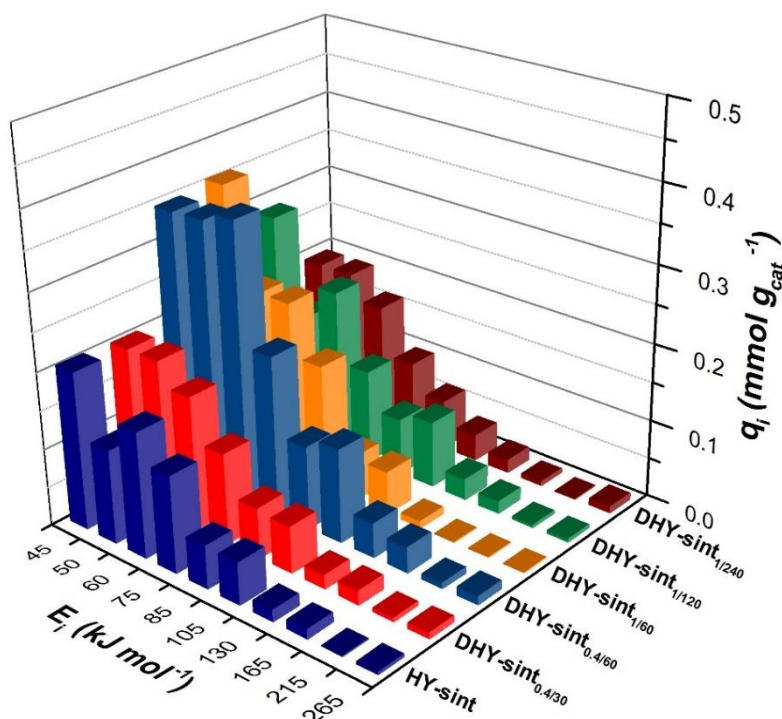


Figura 4.45 Distribuição da quantidade de centros ácidos consoante a energia de desorção de NH₃ associada, obtida segundo a Equação 24, para as amostras de zeólito Y sintetizado (original e após dessilicação)

Tabela 4.24 Número relativo dos centros ácidos para as diferentes amostras de zeólito Y sintetizada (original e calcinado) antes e após dessilicação, consoante a energia de desorção associada

	Número de centros ácidos (%)									
	Energia (kJ mol ⁻¹)									
	45	50	60	75	85	105	130	165	215	265
HY-sint	27.1	16.1	21.5	16.6	7.4	7.2	2.0	1.6	0.1	0.4
DHY-sint _{0.4/30}	23.3	23.4	20.0	13.4	7.5	7.0	2.0	2.1	0.5	0.9
DHY-sint _{0.4/60}	32.4	20.7	20.9	14.7	5.3	5.1	0.8	0.0	0.0	0.0
DHY-sint _{1/60}	32.4	20.7	20.9	14.7	5.3	5.1	0.8	0.0	0.0	0.0
DHY-sint _{1/120}	28.7	16.7	21.4	12.2	7.3	8.6	2.8	1.6	0.3	0.4
DHY-sint _{1/240}	24.9	25.0	20.9	12.8	8.1	4.4	2.2	0.7	0.0	1.0

4.4.2 Testes catalíticos

Os zeólitos (comercial e sintetizado) foram testados na reação de alquilação de isobutano e *trans*-2-butenos, inicialmente em fase gasosa e, posteriormente, os catalisadores com melhores resultados foram testados na fase líquida (reator *batch*).

A regeneração dos catalisadores desativados foi estudada com o intuito de analisar a sua reutilização na reação de alquilação.

4.4.2.1 Reações em fase gasosa

Os zeólitos foram testados em fase gasosa no reator de leito fixo utilizando diferentes temperaturas, com uma razão I/O de 10:1. A influência da OSV foi igualmente estudada.

4.4.2.1.1 Reações a 80 °C

A atividade dos zeólitos (antes e após a dessilicação) para a alquilação de isobutano e *trans*-2-butenos foi analisada com base na conversão de *trans*-2-butenos e na seletividade para os produtos de alquilado (definida como a distribuição de produtos C₅₊). Na Figura 4.46 apresenta-se a conversão de *trans*-2-butenos para o zeólito Y comercial original (HY) e a distribuição de produtos C₅₊ correspondente. Os resultados para as amostras dessilicadas são apresentadas nas Figuras 4.47 a 4.51.

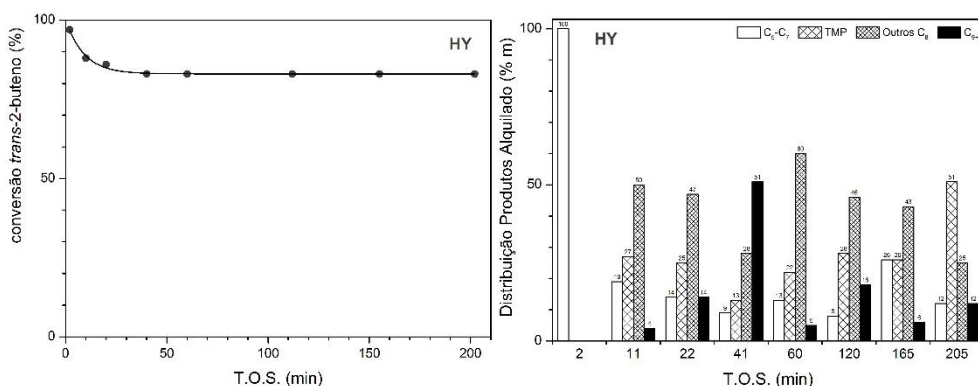


Figura 4.46 Evolução da conversão de *trans*-2-buteno (esquerda) e variação da distribuição de produtos C₅+ (direita) ao longo do tempo de reação (T.O.S.) para a amostra HY comercial, numa reação em fase gasosa a 80 °C, P_{atm}, OSV = 1 h⁻¹, I/O = 10:1

Os resultados demonstram que tanto o zeólito Y comercial original como as amostras dessilicadas em diversas condições são ativos para a produção de alquilado (C₈). Para além disso, a conversão global de *trans*-2-buteno após 3 horas de reação apresenta valores relativamente elevados. A amostra HY (Figura 4.46) apresenta uma elevada atividade para a conversão de *trans*-2-buteno, uma vez que após 1 h de reação a mesma estabiliza a cerca de 80%.

A alquilação de isobutano e *trans*-2-buteno origina diretamente o isómero 2,2,3-TMP. No entanto, os restantes isómeros de trimetilpentano também se formam durante a reação. Esta diversidade na formação de isómeros TMP deve-se à rápida isomerização através da deslocação de átomos de hidrogénio e de grupos metil dos carbocátions secundários 2,2,3-TMP⁺ (Equação 7) [163].

Nos instantes iniciais (TOS = 2 min) apenas se detetam produtos C₅-C₇, que resultam das reações de *cracking* de produtos pesados formados por polimerização (C₁₂ e C₁₆). Além disto, nesta fase inicial foi também possível detetar alguns vestígios de hidrocarbonetos mais pesados (TOS = 11 min), na sua maioria na gama C₉-C₁₁, que podem ser formados através do *cracking* de catiões C₁₆H₃₃⁺. Assim, a atividade da oligomerização para a produção de hidrocarbonetos mais pesados (C₁₂+) foi muito limitada nos instantes iniciais devido à elevada atividade do catalisador para a alquilação.

Após 20 minutos de T.O.S., a diminuição da atividade para a transferência de hidrogénio leva à oligomerização do buteno, pelo que surge a produção de compostos mais pesados. O catião dodecil (C₁₂⁺) forma-se pela oligomerização de

buteno com um catião octil (C_8^+). Da mesma forma, um catião hexadecil (C_{16}^+) produz-se pela adição de buteno a um catião dodecil.

Hidrocarbonetos mais pesados do que C_{16} são incapazes de se difundirem através da estrutura porosa do zeólito para o meio reacional, pelo que não são detetados como produtos da reação. A formação destes compostos pode levar à desativação do catalisador através da sua adsorção nos centros ácidos (envenenamento) ou impedindo o acesso aos centros ácidos formando coque (bloqueio dos poros) [21]. Além disso, devido à redução da atividade para a transferência de hidrogénio, há um favorecimento da dimerização de moléculas de *trans*-2-buteno, formando-se dimetilhexanos (outros C_8) em detrimento de trimetilpentanos.

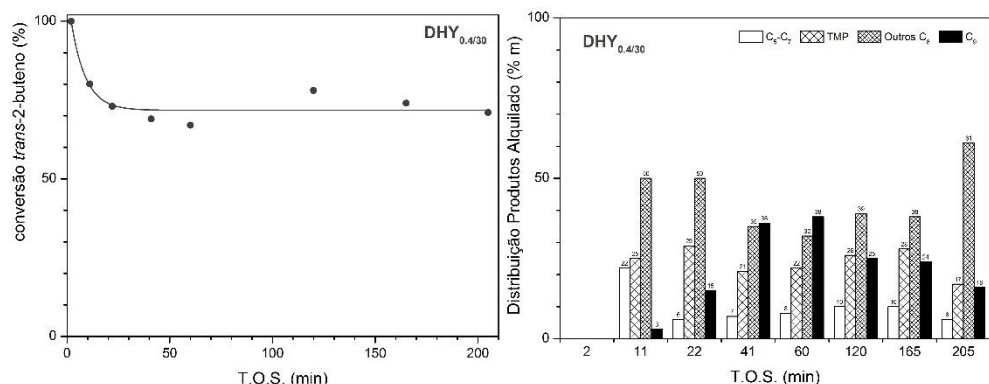


Figura 4.47 Evolução da conversão de *trans*-2-buteno (esquerda) e variação da distribuição de produtos C_{5+} (direita) ao longo do tempo (T.O.S.) para a amostra DHY_{0.4/30}, numa reação em fase gasosa a 80 °C, P_{atm} , OSV = 1 h⁻¹, I/O = 10:1

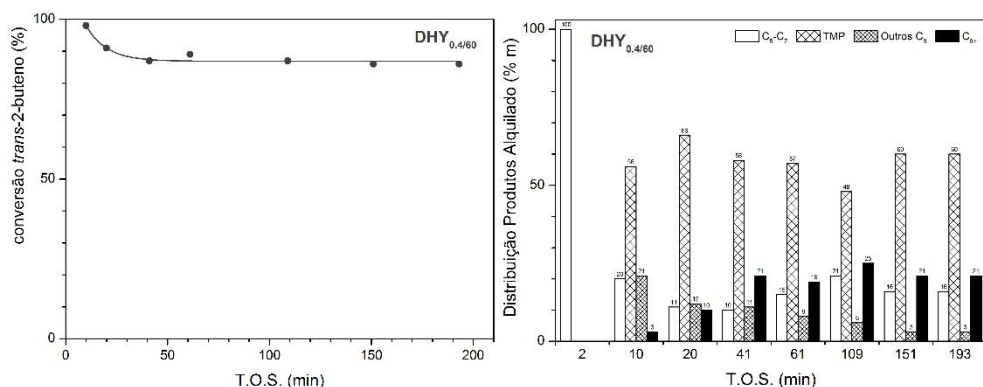


Figura 4.48 Evolução da conversão de *trans*-2-buteno (esquerda) e variação da distribuição de produtos C_{5+} (direita) ao longo do tempo (T.O.S.) para a amostra DHY_{0.4/60}, numa reação em fase gasosa a 80 °C, P_{atm} , OSV = 1 h⁻¹, I/O = 10:1

O efeito da dessilicação na abertura dos poros do zeólito poderá providenciar espaço suficiente para permitir a existência de espécies intermediárias envolvidas na síntese de parafinas ramificada. Na verdade, as amostras DHY apresentam resultados diferentes quanto à distribuição de produtos comparativamente à amostra HY original. A conversão de *trans*-2-butenos e a distribuição de produtos C₅₊ para a mostra DHY_{0.4/30} está representada na 4.47. Estes resultados indicam que este catalisador é muito ativo para a conversão de *trans*-2-butenos no início da reação, estabilizando a cerca de 70% após 3 horas de reação. Em comparação com a amostra original HY, o zeólito dessilicado DHY_{0.4/30} permite obter seletividades idênticas em TMP e uma menor formação de DMH, permitindo concluir que a dessilicação e, por conseguinte, a criação de mesoporosidade, tem influência na atividade para a transferência de hidrogênio.

A amostra DHY_{0.4/60} (Figura 4.48) apresenta os melhores resultados entre as amostras obtidas a partir do zeólito Y comercial. A conversão de *trans*-2-butenos estabiliza a cerca de 85% de conversão após mais de 3 horas de reação. A distribuição de produtos inicial é semelhante à verificada com HY, com a formação de produtos de *cracking* C₅-C₇ devido à elevada acidez desta amostra. Por outro lado, a seletividade para trimetilpentanos é consideravelmente diferente, sendo superior a 50% para a maioria dos tempos de reação analisados. Uma distribuição idêntica nos isômeros de TMP é observado na amostra DHY_{1/60} (Figura 4.49), porém a formação de outros compostos C₈ e de hidrocarbonetos mais pesados (C₉₊) é maior, apresentando uma menor conversão de *trans*-2-butenos após 3 horas de reação.

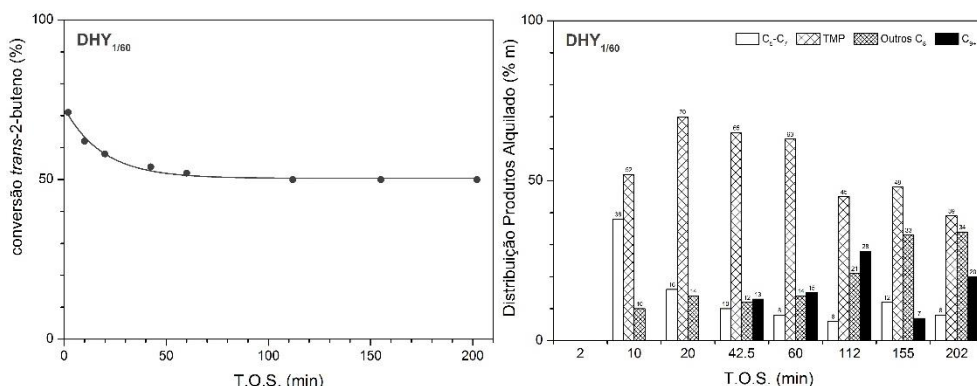


Figura 4.49 Evolução da conversão de *trans*-2-butenos (esquerda) e variação da distribuição de produtos C₅₊ (direita) ao longo do tempo (T.O.S.) para a amostra DHY_{1/60}, numa reação em fase gasosa a 80 °C, P_{atm}, OSV = 1 h⁻¹, I/O = 10:1

Os zeólitos submetidos a tratamentos mais longos com NaOH, DHY_{1/120} e DHY_{1/240}, apresentam conversões muito mais baixas, tal como mostra as Figuras 4.50 e 4.51, respetivamente. Ambas tendem para valores abaixo de 10% após os primeiros 10 minutos de reação. A distribuição de produtos de alquilado para a amostra DHY_{1/120} revela uma maior desativação pela deposição de coque, com a formação de compostos C₉₊. Utilizando o zeólito dessilicado DHY_{1/240} como catalisador para a alquilação de isobutano e *trans*-2-butenos não se detetaram produtos após 2 horas de reação, apesar de haver conversão de buteno, concluindo-se que nesta fase da reação só estava a produzir coque e hidrocarbonetos C₁₆₊ (não detetados pelo GC).

A transferência de hidrogénio por parte destes compostos C₁₆₊ é favorecida em comparação com a transferência de hidrogénio com as moléculas de isobutano, uma vez que os hidrocarbonetos mais pesados estão localizados nas supercavidades dos zeólitos, pelo que estão mais próximos dos iões carbénio intermediários na alquilação. Para além disso, estes compostos insaturados e ramificados C₁₆₊ são excelentes dadores de hidretos, visto que dão origem a carbocatiões alílicos que são mais estáveis que os carbocatiões *t*-butil [14].

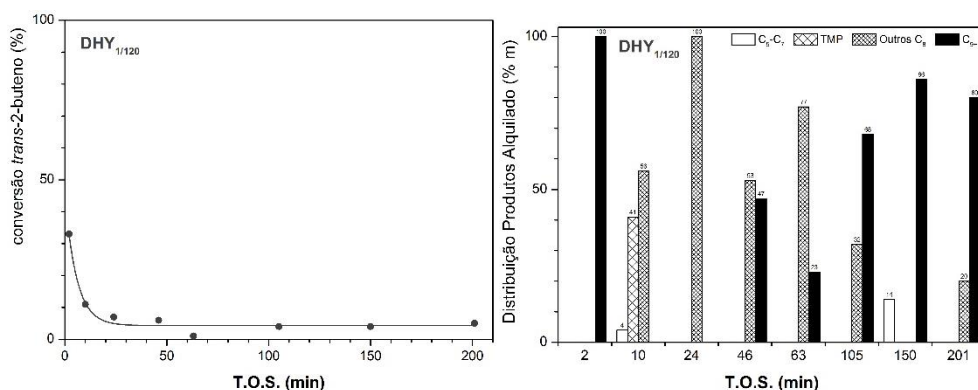


Figura 4.50 Evolução da conversão de *trans*-2-butenos (esquerda) e variação da distribuição de produtos C₅₊ (direita) ao longo do tempo (T.O.S.) para a amostra DHY_{1/120}, numa reação em fase gasosa a 80 °C, P_{atm}, OSV = 1 h⁻¹, I/O = 10:1

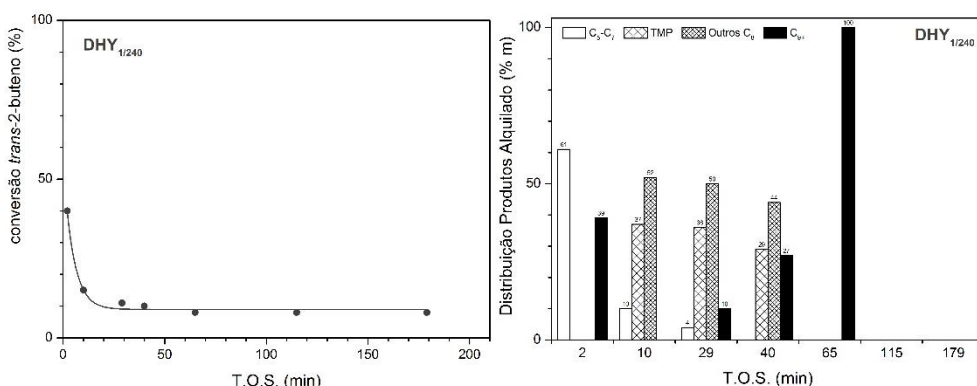


Figura 4.51 Evolução da conversão de *trans*-2-buteno (esquerda) e variação da distribuição de produtos C₅₊ (direita) ao longo do tempo (T.O.S.) para a amostra DHY_{1/240}, numa reação em fase gasosa a 80 °C, P_{atm}, OSV = 1 h⁻¹, I/O = 10:1

A atividade do zeólito comercial Y original e dessilicado para a alquilação de isobutano e *trans*-2-buteno está representada na Figura 4.52, expressa como o número de moles de *trans*-2-buteno convertidas por grama de catalisador utilizado por minuto. A amostra DHY_{0.4/60} apresenta a maior atividade inicial para a conversão de buteno, o que pode estar relacionado com a sua elevada acidez em comparação com os restantes catalisadores.

No entanto, a amostra com menor acidez (DHY_{1/60}) não é a que apresenta a menor atividade para a conversão de *trans*-2-buteno; na verdade são as amostras DHY_{1/120} e DHY_{1/240} que têm menor atividade na reação apesar de apresentarem um maior número de centros ativos (1.80 e 1.26 mmol_{NH3}/g, respetivamente). Estes resultados podem ser explicados pela inacessibilidade das moléculas de *trans*-2-buteno aos centros ácidos no interior dos poros dos zeólitos, que são no entanto acessíveis à pequena molécula de NH₃ utilizada para quantificar a acidez dos materiais.

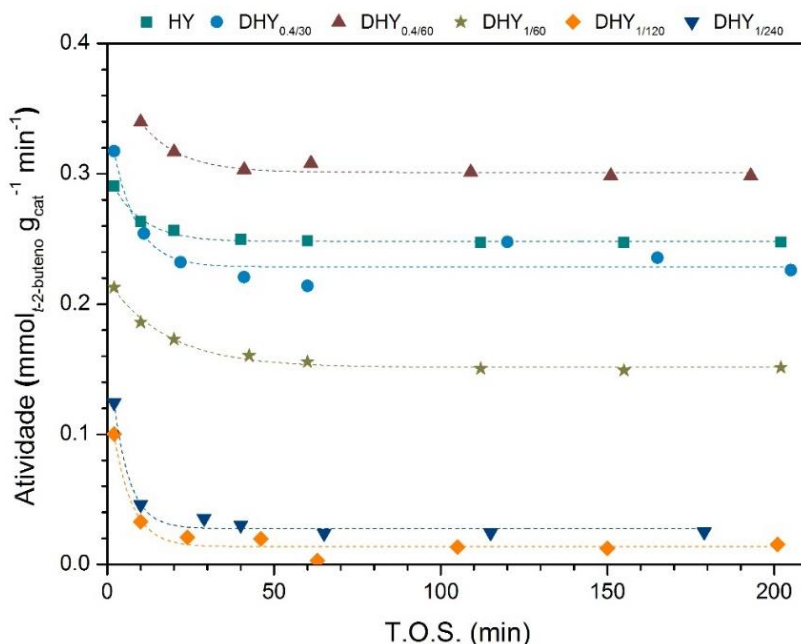


Figura 4.52 Evolução da atividade catalítica ao longo do tempo para os diferentes zeólitos testados

Relativamente à produção de alquilado, na Figura 4.53 e na Figura 4.54 apresenta-se a variação da produção de compostos C₅-C₈ e TMP, respetivamente, com o tempo de reação, para os zeólitos comerciais (original e dessilicados). Pode-se observar que para todas as amostras há uma maior produção de C₅-C₈ e TMP durante os primeiros 60 minutos de reação, atingindo-se uma produção máxima a cerca de 30 minutos de T.O.S., sendo praticamente nula após 3 horas de reação. Tal como esperado, a amostra DHY_{0.4/60} apresenta a maior produção de produtos de alquilado, dado que tem o maior número de centros ácidos. Para além disso, também apresenta uma diferença considerável na produção de TMP em comparação com as restantes amostras, o que poderá estar relacionado com as suas propriedades texturais. Uma grande quantidade de centros ácidos poderá estar localizada no interior dos mesoporos, o que leva à existência de intermediários de TMP (carbocátions C₈⁺) e de moléculas de isobutano, ocorrendo portanto transferência de hidrogénio direta entre isobutano, formando assim os isómeros TMP. Por outro lado, as amostras DHY_{1/120} e DHY_{1/240} apresentam produções de C₅-C₈ e TMP muito baixas. Tal pode dever-se, como referido anteriormente, à inacessibilidade aos centros ácidos no interior dos poros dos zeólitos por parte dos compostos

intermediários de alquilado. Consequentemente, apenas os centros ácidos localizados na superfície externa dos zeólitos são acessíveis a estes intermediários.

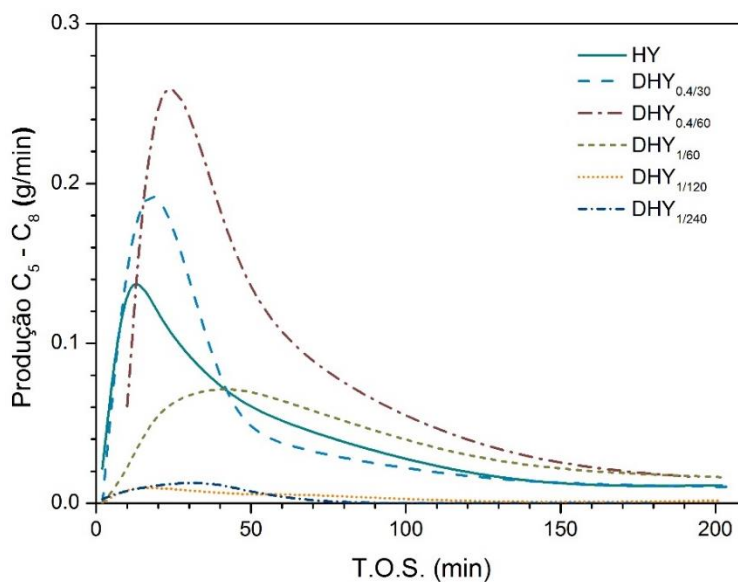


Figura 4.53 Evolução do alquilado produzido (C_{5+}) ao longo do tempo para os diferentes zeólitos testados

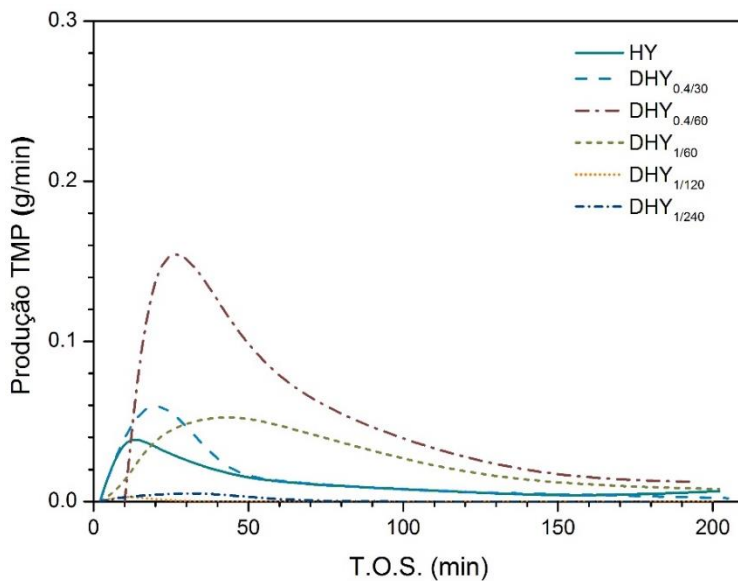


Figura 4.54 Evolução da produção de TMP ao longo do tempo para os diferentes zeólitos testados

A Figura 4.55 apresenta a produtividade dos zeólitos, definida como a quantidade total de produtos de alquilado (em massa) por grama de catalisador utilizado. A partir da integração das curvas referentes à produção de alquilado (C_5 - C_8 – Figura 4.53; TMP – Figura 4.54; C_{9+} - não apresentado) em função do tempo de reação, é possível determinar a produtividade em alquilado (C_{5+}) dos catalisadores.

A amostra $DHY_{0,4/60}$ apresenta a maior produtividade em trimetilpentanos, estando de acordo com os resultados anteriormente analisados. Inversamente, as amostras $DHY_{1/120}$ e $DHY_{1/240}$ apresentam valores muito baixos na produção TMP, sendo que a primeira praticamente não apresenta formação das parafinas ramificadas C_8 pretendidas. Estes valores de produtividade são muito mais elevados do que os reportados por Pater *et al.* para HY na fase líquida a 50 °C e 23 bar, com uma razão I/O de 40 [163].

A maior acidez dos zeólitos dessilicados, juntamente com a diferença entre as limitações difusionais externas na fase líquida e na fase gasosa, podem explicar as diferentes produtividades dos catalisadores em ambos os sistemas catalíticos.

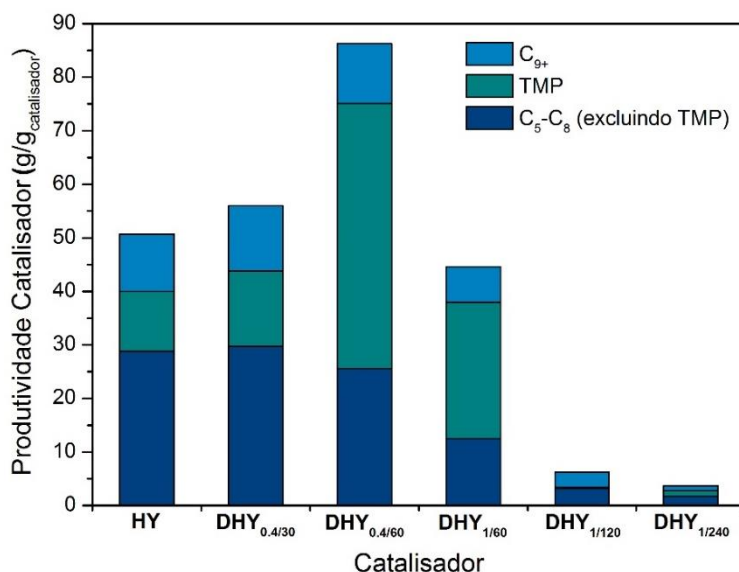


Figura 4.55 Produção de alquilado obtido para os zeólitos – expresso como as diferentes frações de alquilado (C_5 - C_8 , TMP e C_{9+}) por grama de catalisador

Tabela 4.25 Conversão de *trans*-2-buteno e composição do alquilado aos 10 e 60 minutos T.O.S. para o zeólito Y (comercial) antes e após a dessilicação

T.O.S. = 10 min	HY	DHY_{0.4/30}	DHY_{0.4/60}	DHY_{1/60}	DHY_{1/120}	DHY_{1/240}
<i>Conversão (%)</i>	88.0	80.1	92.2	62.1	10.8	14.9
<i>Distribuição C₅₊ (%m)</i>						
C ₅ -C ₇	18.7	21.9	100.0	37.9	3.6	10.5
TMP	26.8	25.2	0.0	52.3	40.7	37.4
Outros C ₈	50.1	49.5	0.0	9.8	55.7	52.1
C ₉₊	4.4	3.4	0.0	0.0	0.0	0.0
TMP/DMH	0.6	0.5	0.0	5.4	0.7	0.7
<i>Distribuição TMP (%m)</i>						
2,2,4-TMP	51.0	49.6	0.0	24.4	100.0	60.8
2,2,3-TMP	0.0	50.4	0.0	52.1	0.0	39.2
2,3,4-TMP	49.0	0.0	0.0	23.6	0.0	0.0
2,3,3-TMP	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
T.O.S. = 60 min	HY	DHY_{0.4/30}	DHY_{0.4/60}	DHY_{1/60}	DHY_{1/120}	DHY_{1/240}
<i>Conversão (%)</i>	83.0	67.4	55.5	51.9	1.0	7.8
<i>Distribuição C₅₊ (%m)</i>						
C ₅ -C ₇	13.4	8.4	10.3	8.0	0.0	0.0
TMP	21.8	21.7	57.6	63.2	0.0	0.0
Outros C ₈	60.1	32.2	10.9	13.6	76.6	0.0
C ₉₊	4.7	37.6	21.2	15.3	23.4	100.0
TMP/DMH	0.4	0.7	5.3	5.6	0.0	0.0
<i>Distribuição TMP (%m)</i>						
2,2,4-TMP	55.5	48.5	26.0	18.3	0.0	0.0
2,2,3-TMP	0.0	36.1	37.7	42.2	0.0	0.0
2,3,4-TMP	44.5	12.1	16.6	32.1	0.0	0.0
2,3,3-TMP	0.0	3.2	19.8	7.5	0.0	0.0

Na Tabela 4.25 está representada a composição do alquilado produzido numa fase inicial da reação (10 minutos) e após 60 minutos de T.O.S., para o zeólito Y comercial, antes e após a dessilicação em diversas condições. A razão TMP/DMH permite avaliar a competição entre a transferência de hidrogénio e a dimerização de *trans*-2-buteno. Pode-se verificar que, na maioria dos casos, tanto no início como

numa fase avançada da reação, a razão é menor que 1, o que significa que ocorrem mais reações de dimerização de buteno do que transferência de hidrogénio entre moléculas de isobutano da carga e carbocatiões C_8^+ ; isto acontece devido à inacessibilidade das moléculas de isobutano aos centros ativos dos zeólitos ou também devido a uma menor razão I/O no interior da estrutura porosa dos catalisadores, pelo que há uma menor formação de TMP em detrimento de DMH. Para as amostras $DHY_{0.4/60}$ e $DHY_{1/60}$ pode-se verificar que apresentam razões TMP/DMH superiores a 1 após 60 minutos de reação, o que justifica a maior produtividade em TMP destes catalisadores após 3 horas de reação. Esta maior capacidade para a transferência de hidrogénio justifica-se pela maior porosidade destas amostras, o que leva a uma razão I/O no interior da estrutura porosa mais próxima da verificada no meio reacional, obtendo-se assim uma melhor produção de isómeros TMP. A distribuição dos isómeros é bastante diferente entre os zeólitos utilizados, verificando-se uma maior tendência para a formação de 2,2,3-TMP e para o isómero 2,2,4-TMP. Também as amostras $DHY_{0.4/60}$ e $DHY_{1/60}$ apresentam uma distribuição mais equilibrada no que diz respeito aos trimetilpentanos.

O zeólito Y sintetizado (HY-sint) e os zeólitos resultantes deste após tratamento com NaOH em diversas condições (DHY -sint) também foram testados na reação de alquilação em fase gasosa. Porém, apenas a amostra DHY -sint $_{0.4/60}$ (a amostra com maior acidez) foi a única que apresentou atividade para a formação de produtos de alquilação. Na amostra HY-sint e nas restantes amostras resultantes da dessilicação desta, não foram detetados produtos de alquilação.

Na Figura 4.56 está representada a evolução da conversão de *trans*-2-buteno ao longo da reação e a distribuição de produtos de alquilado. A amostra DHY -sint $_{0.4/60}$ é bastante ativa nos instantes iniciais da reação, estabilizando a cerca de 50% de conversão após 1 hora de reação. Verifica-se uma boa seletividade para TMP ao longo da reação e uma grande tendência para a formação de produtos C_{9+} a partir dos 12 minutos de reação.

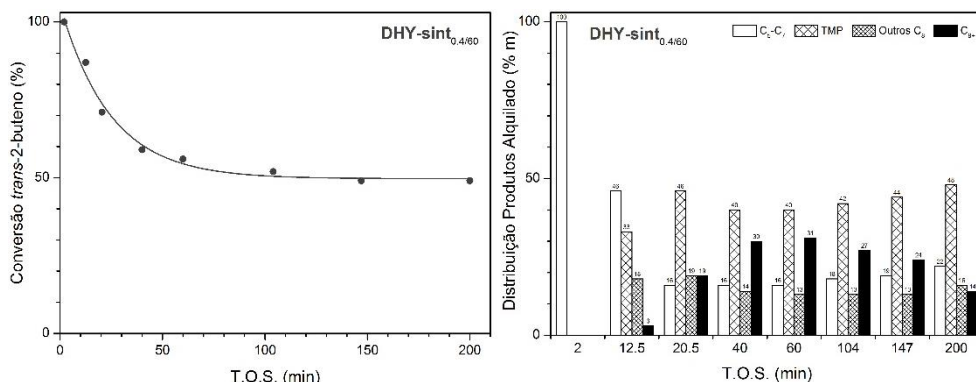


Figura 4.56 Evolução da conversão de *trans*-2-buteno (esquerda) e variação da distribuição de produtos C₅+ (direita) ao longo do tempo de reação (T.O.S.) para a amostra DHY-sint_{0.4/60}, numa reação em fase gasosa a 80 °C, P_{atm}, OSV = 1 h⁻¹, I/O = 10:1

4.4.2.1.2 Regeneração dos catalisadores desativados

A desativação dos catalisadores sólidos na alquilação de isobutano e olefinas deve-se geralmente à formação de coque no interior dos poros dos catalisadores, causando o bloqueio dos poros e, assim, a inacessibilidade dos reagentes aos centros ácidos, consequentemente reduzindo a atividade para a transferência de hidrogénio, a etapa mais importante para a formação de isoparafinas ramificadas. De forma a avaliar a viabilidade da regeneração dos catalisadores testados através da queima do coque em ar, realizaram-se análises de Oxidação a Temperatura Programada (TPO) sob uma atmosfera de ar reconstituído K (21% O₂/N₂), determinando assim a quantidade de coque depositado nos zeólitos. A Figura 4.57 apresenta as curvas de TG (%m) e DTG (%m/min) para os catalisadores frescos e após reação a 80 °C em fase gasosa. As amostras antes da reação apresentam uma perda de massa de cerca de 10 % após os testes de termogravimetria em ar, sendo esta perda de massa correspondente à água adsorvida e também ao colapso da estrutura do zeólito devido às temperaturas elevadas, uma vez que com o aumento da temperatura ocorrem interações químicas dentro das cavidades α (super) e β (sodalite) da estrutura do zeólito Y. Consequentemente dão-se pequenas desaluminações e dessilicações que resultam no colapso da estrutura [164]. As diferenças na perda de massa total entre as amostras deve-se possivelmente aos diferentes teores de átomos de Si e Al na estrutura do zeólito, obtidas com as diferentes condições de dessilicação.

As curvas correspondentes aos catalisadores após reação (desativados) mostram claramente a presença de coque, que começa a queimar a cerca de 325 °C (600 K), sendo completamente removido a cerca de 725 °C (1000 K). Desta forma, a regeneração das amostras foi realizada em ar a 550 °C (823 K) durante 6 horas, que foram as mesmas condições utilizadas na calcinação do catalisador fresco, garantindo-se assim que a estrutura do zeólito não fosse muito afetada pelo tratamento.

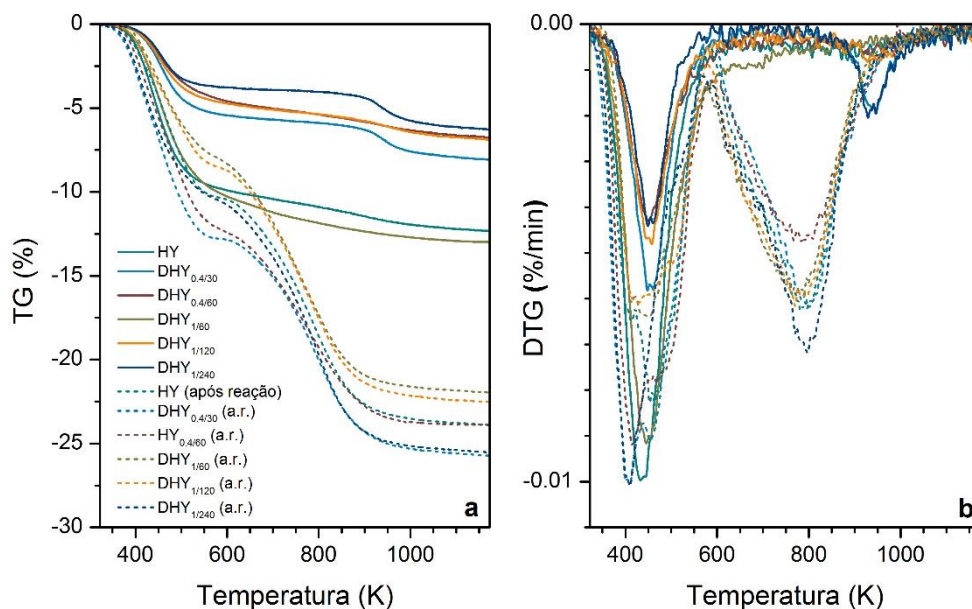


Figura 4.57 Termogramas (a) e DTG (b) em ar, para o zeólito Y comercial (original e dessilicado) antes e após reação em fase gasosa a 80 °C

Algumas amostras foram regeneradas nas condições descritas e posteriormente testadas na reação de alquilação em fase gasosa. Realizaram-se 3 ciclos de regeneração-reutilização de forma a avaliar o efeito da regeneração nas propriedades catalíticas dos zeólitos. Na Figura 4.58 está representada a variação da atividade catalítica inicial (TOS = 2 min) dos zeólitos antes e após regeneração, bem como a produtividade dos mesmos para a formação de produtos de alquilado (C_5 - C_8 , TMP, C_9 +). Em comparação com os catalisadores frescos verifica-se que a atividade diminui consideravelmente após a regeneração (sendo que a conversão de *trans*-2-butenos – não apresentada – tende rapidamente para zero). No entanto, a atividade inicial é ligeiramente melhorada no 3º ciclo. Além disso, o rendimento dos

produtos é afetado após a regeneração em ar, sendo que não são praticamente detectados produtos C_{9+} no GC. No entanto, há deposição de coque nos catalisadores reutilizados, tal como mostra a Tabela 4.26, que apresenta o coque depositado após o primeiro e o terceiro ciclo, para amostras selecionadas. Pode-se dizer que a deposição de coque é diretamente proporcional à acidez das amostras, uma vez que o coque se forma maioritariamente junto dos centros ácidos.

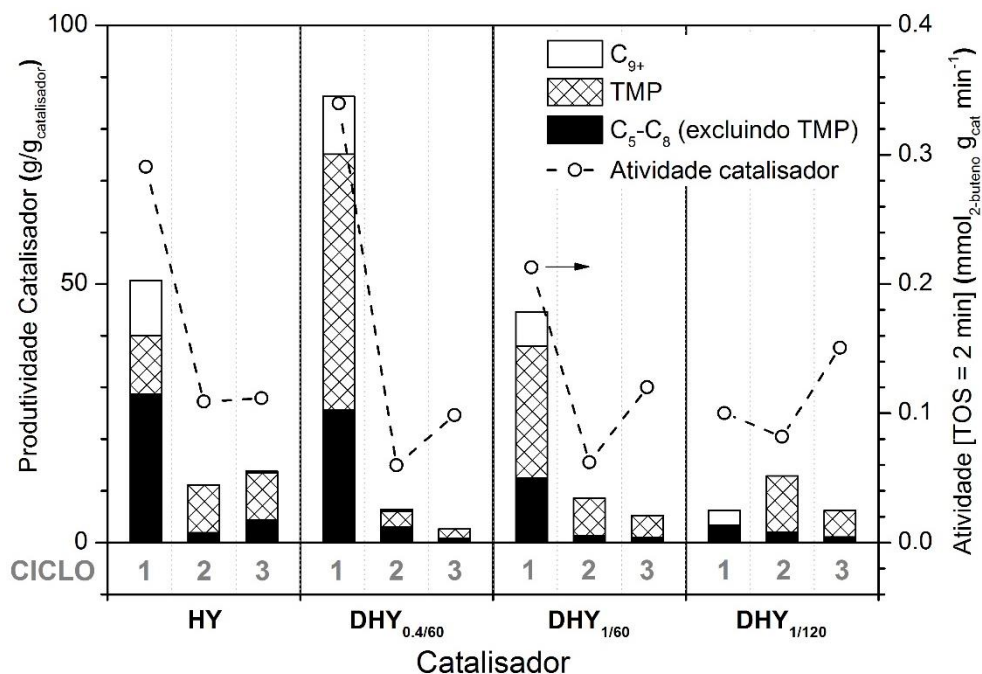


Figura 4.58 Efeito da regeneração dos catalisadores HY e DHY na produção de alquilado (C_5-C_8 , trimetilpentanos e C_{9+}); Variação da atividade inicial (TOS = 2 min) após a remoção de coque depositado

Assim, quanto maior o número de centros ácidos presentes na amostra, maior será o coque depositado. Este comportamento é observado em todas as amostras (original e após dessilicação). Os catalisadores com menor acidez, HY e DHY_{1/60}, apresentam o menor teor de coque após o 1º ciclo, 15.2 e 10.7%, respetivamente. Por outro lado, as amostras mais ácidas (DHY_{0.4/30} e DHY_{0.4/60}) são as que apresentam a maior quantidade de coque após o 1º ciclo (19.8 e 22.1%, respetivamente).

Após o terceiro ciclo reação-regeneração, o teor de coque depositado decresce consideravelmente (aproximadamente duas vezes menor), estando de acordo com

o rendimento de produtos obtido após os 3 ciclos. Este comportamento em ambos os casos (redução do rendimento de alquilado e da deposição de coque após a regeneração dos catalisadores) pode estar relacionado com a degradação das propriedades texturais pela queima do coque na presença de uma elevada concentração de oxigénio (~21% em ar).

Tabela 4.26 Análise ao coque depositado nos zeólitos após a primeira reação e após três ciclos de reação/regeneração em fase gasosa a 80 °C e P_{atm}

Amostra	Coque (g/g _{cat} %m)	
	Após 1 ciclo	Após 3 ciclos
HY	15.2	7.2
DHY _{0.4/30}	19.8	n.d.
DHY _{0.4/60}	22.1	8.8
DHY _{1/60}	10.7	5.3
DHY _{1/120}	17.7	6.0
DHY _{1/240}	13.6	n.d.

Foi realizado um estudo do efeito da regeneração dos zeólitos com coque nas suas propriedades texturais. Na Figura 4.58 representam-se as propriedades texturais (S_{BET} , S_{meso} , V_p e V_{micro}) de alguns zeólitos selecionados antes do primeiro ciclo, após 3 ciclos e regenerados após os 3 ciclos.

Pode-se verificar que a amostra mais ácida (DHY_{0.4/60}, fresco) apresenta uma área BET muito baixa após 3 reações (cerca de 94% de perda, comparativamente à amostra fresca), devido à deposição de coque e ao consequente bloqueio dos poros. A amostra DHY_{1/60}, sendo uma das menos ácidas, apresenta uma perda de massa de cerca de 42% após 3 ciclos, em comparação com a amostra fresca, indicando que apenas metade da sua área de superfície estaria ocupada por coque, o que poderá ser devido à densidade de centros ácidos na superfície do catalisador, juntamente com a sua baixa acidez. A fração de perda de área BET é diretamente proporcional ao teor de coque depositado, i.e., quanto maior o teor de coque maior será a perda de área, e vice-versa.

Comparando a área BET das amostras regeneradas após 3 ciclos também se pode verificar uma perda de área, que pode estar relacionada com o colapso da estrutura

durante a regeneração com uma concentração alta de O_2 , como referido anteriormente.

Os mesmos comportamentos foram observados para outros parâmetros texturais analisados, sendo mais evidente no volume de microporos (V_{micro}), que é a propriedade mais afetada com a formação de coque (bloqueio dos poros). Pode-se constatar na barra mais à direita dos gráficos a influência da queima do coque com uma concentração de oxigénio relativamente elevada nas propriedades texturais após o terceiro ciclo, verificando-se uma considerável perda de área BET e de volume de poros (total e microporos).

A queima do coque não permite restaurar a totalidade das propriedades texturais e, consequentemente, verificam-se menores atividades na alquilação de isobutano e *trans*-2-butenos, uma vez que a destruição da estrutura do zeólito elimina também os centros ácidos presentes na amostra inicial.

Na amostra original (HY), a área de mesoporos (S_{meso}) após regeneração é maior do que na amostra fresca. Embora não se observe este comportamento nas restantes amostras, este facto deve-se ao colapso de parte da estrutura, gerando mesoporos.

A queima de coque com concentrações de O_2 elevadas origina grandes quantidades de H_2O no interior dos poros, que destroem a estrutura do zeólito por desaluminação. De forma a oxidar o coque na totalidade é necessário utilizar temperaturas elevadas que não são suportáveis para os catalisadores de baixa razão Si/Al (ricos em centros protónicos mas termicamente pouco estáveis), traduzindo-se numa diminuição significativa da atividade catalítica [165].

Assim, a concentração de oxigénio durante a regeneração de catalisadores desta natureza deve ser um dos parâmetros a controlar, uma vez que tem efeitos nas propriedades texturais e químicas dos mesmos, consequentemente afetando a sua atividade na alquilação de isobutano e *trans*-2-butenos.

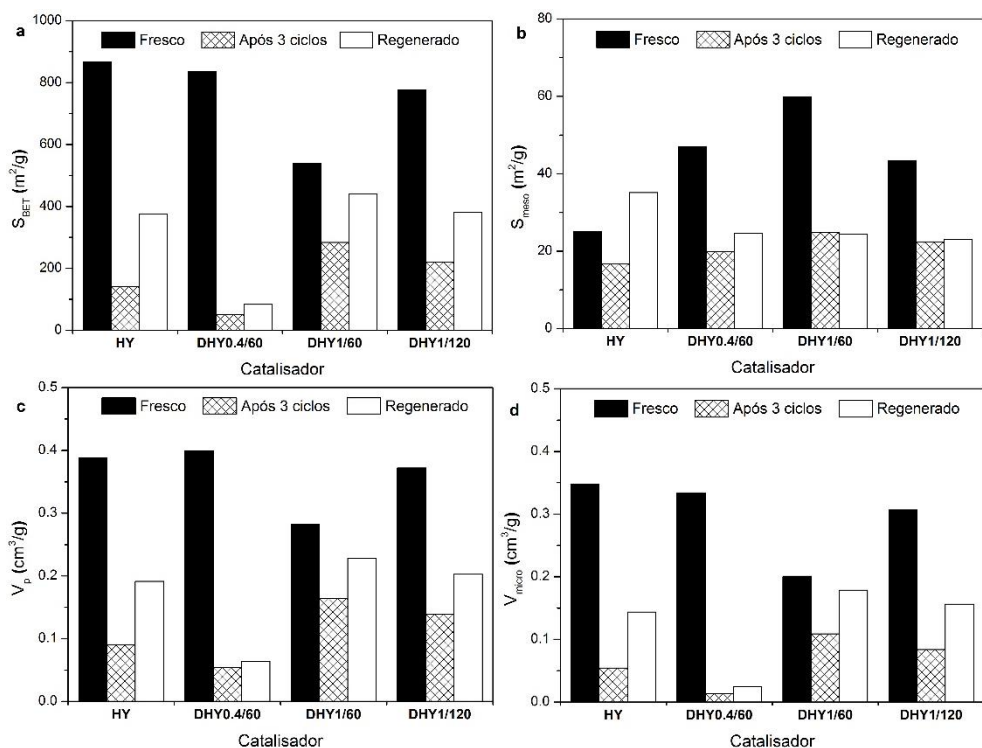


Figura 4.59 Influência da regeneração através da queima de coque nas propriedades texturais: S_{BET} (a), S_{meso} (b), V_p (c) e V_{micro} (d) para alguns zeólitos selecionados (fresco, após 3 reações e após regeneração)

4.4.2.1.3 Influência das condições operatórias

De forma a avaliar o efeito da temperatura da reação, foram realizados testes catalíticos da alquilação de isobutano e *trans*-2-buteno a 100 e 120 °C, usando a amostra original (HY) e a amostra dessilicada com melhores resultados (DHY_{0.4/60}) como catalisadores. Na Figura 4.60 e na Figura 4.61 estão representadas as variações das conversões e da produção de alquilado com o tempo de reação. Pode-se observar uma diminuição da conversão com o aumento da temperatura da reação. A produção de alquilado (C₅-C₈) é mais elevada quando se utiliza uma temperatura mais baixa (80 °C). Por outro lado, a produção de C₉₊ e consequentemente de coque é favorecida a temperaturas mais altas. Verifica-se uma maior produção de alquilado na amostra dessilicada do que na amostra original, para todas as temperaturas utilizadas, estando de acordo com o facto de que a criação de mesoporos, sem afetar os centros ácidos (embora aumentando o seu teor por grama de catalisador) permite uma melhor desorção dos produtos de alquilação.

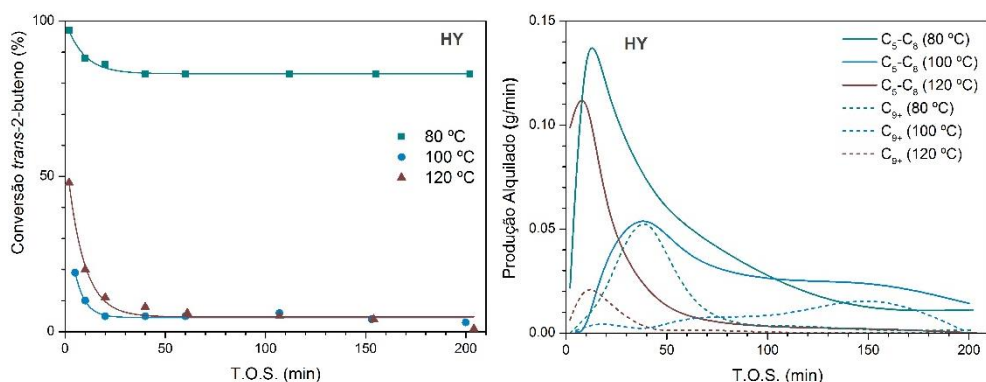


Figura 4.60 Alquilação de isobutano e *trans*-2-buteno com HY (comercial) como catalisador a 80 °C, 100 °C e 120 °C; Evolução da conversão de *trans*-2-buteno (à esquerda) e da produção de alquilado (à direita) com o tempo de reação

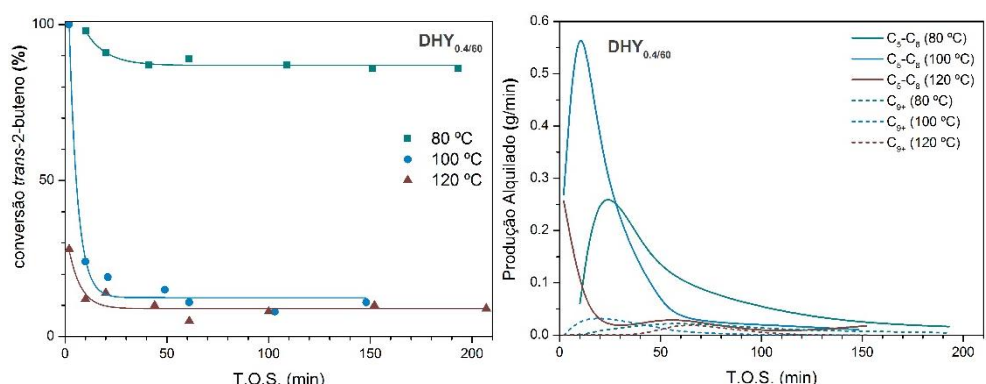


Figura 4.61 Alquilação de isobutano e *trans*-2-buteno com DHY_{0.4/60} (comercial) como catalisador a 80 °C, 100 °C e 120 °C; Evolução da conversão de *trans*-2-buteno (à esquerda) e da produção de alquilado (à direita) com o T.O.S.

A influência da velocidade espacial das olefinas (OSV) nos resultados catalíticos também foi avaliada. Realizou-se a reação de alquilação com uma das amostras de zeólito dessilicado (DHY_{1/120}) com diferentes OSV, variando a massa de catalisador utilizado. Na Figura 4.62 está representada a evolução da conversão de *trans*-2-buteno com o tempo de reação para as diferentes OSV.

Pode-se observar que, com a diminuição da OSV, ou seja, utilizando uma maior quantidade de catalisador mantendo as restantes condições (caudal, concentração de reagentes) constantes, a atividade para a conversão da olefina aumenta, como seria de esperar. Porém, independentemente da velocidade espacial, a conversão

tende sempre para zero devido à desativação do catalisador pela deposição de coque na sua superfície.

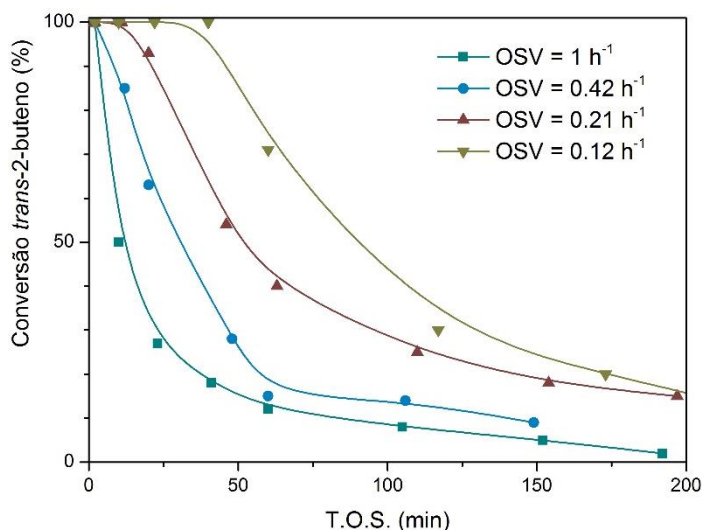


Figura 4.62 Evolução da conversão de *trans*-2-buteno na reação de alquilação com isobutano, utilizando DHY_{1/120} como catalisador, variando a velocidade espacial das olefinas (OSV) numa reação a 80 °C em fase gasosa

Na Figura 4.63 pode-se constatar que para menores OSV se obtém uma maior produção de alquilado (devido à maior quantidade de catalisador utilizada), mas também a produtividade (massa de alquilado por massa de catalisador) aumenta. Este facto deve-se à baixa concentração de olefinas no interior dos poros do catalisador, o que permite que haja transferência de hidrogénio entre as moléculas de isobutano, não se promovendo as reações de formação de coque.

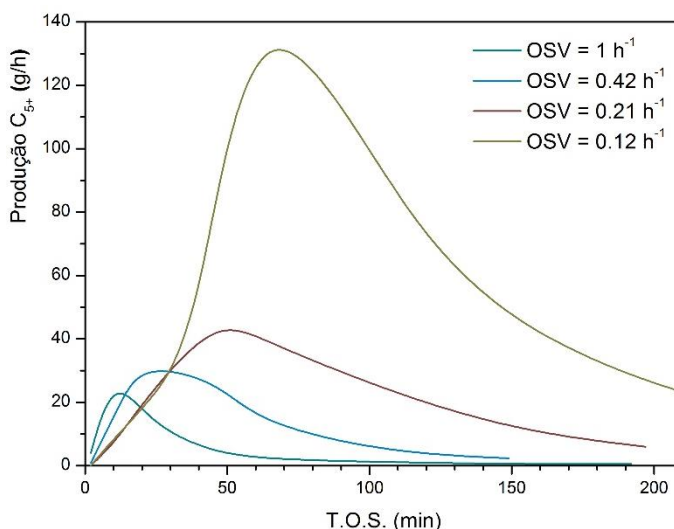


Figura 4.63 Variação da produção de alquilado, utilizando $DHY_{1/120}$ como catalisador na reação de alquilação a 80°C em fase gasosa, variando a velocidade espacial das olefinas (OSV)

4.4.2.2 Reações em fase líquida

Os zeólitos com melhores resultados, neste caso os zeólitos comerciais, foram testados na reação de alquilação em fase líquida, no reator *batch*.

Foram realizadas reações a 22 bar e 80°C , utilizando 1 g de catalisador, 1 g de *trans*-2-buteno e uma razão I/O de 10. Na Figura 4.64 está representada a evolução da conversão de *trans*-2-buteno durante o tempo de reação (cerca de 24 horas). Verifica-se que a amostra HY atinge uma conversão de cerca de 80% do buteno inicial, sendo que a amostra mais ácida ($DHY_{0.4/60}$) é, tal como em fase gasosa, a amostra que demonstra maior capacidade para a conversão da olefina, atingindo uma conversão próxima de 100%.

Relativamente à distribuição de produtos de alquilado, verifica-se que, ao contrário do que era esperado, há uma maior tendência para a formação de compostos C_{9+} do que em fase gasosa. No entanto, as amostras $DHY_{0.4/60}$ e $DHY_{1/60}$ demonstraram uma boa seletividade para o trimetilpentano, em detrimento de DMH. Estes resultados comprovam que a criação de mesoporosidade através de dessilicação permite uma melhor capacidade para a desorção dos produtos de alquilação (C_8), pelo que a produtividade nesta gama de produtos é maior.

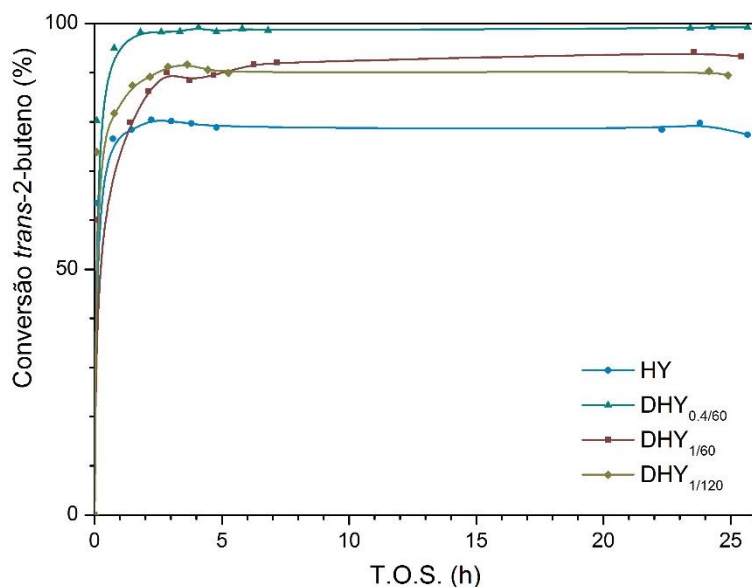


Figura 4.64 Evolução da conversão de *trans*-2-buteno com o tempo de reação para diferentes amostras de zeólito Y comercial (original e dessilicado); Reação realizada no reator *batch*, 80 °C, 22 bar

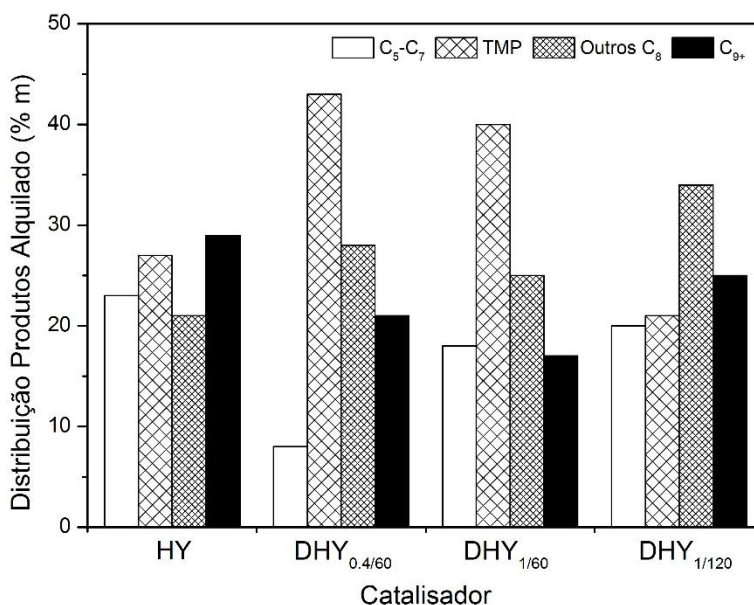


Figura 4.65 Distribuição dos produtos de alquilação após 24 horas de reação em fase líquida, a 80 °C e 22 bar, para algumas amostras de zeólito comercial Y (original e dessilicado)

Tal como referido, ao contrário do que era expectável, tendo em conta a comprovada menor formação de precursores de coque em fase líquida, há uma maior produção de C_{9+} e, conseqüentemente, de coque. Na Tabela 4.27 estão resumidos os teores de coque depositados nos catalisadores utilizados em fase líquida. Pode-se observar que a quantidade de coque depositada (%m) é maior do que a verificada em leito fixo; além disso, quanto maior a acidez da amostra, maior a quantidade de coque.

Tabela 4.27 Análise ao coque depositado nos zeólitos após reação em fase líquida a 80 °C e 22 bar

Amostra	Coque (g/g _{cat} %m)
HY	22.5
DHY _{0.4/60}	31.0
DHY _{1/60}	21.4
DHY _{1/120}	26.2

De forma a analisar a diferença entre o coque formado em fase gasosa e em fase líquida, o coque depositado nas amostras HY e DHY_{0.4/60}, nos dois tipos de sistema, foi recuperado através da dissolução do zeólito em HF. Posteriormente, o resíduo resultante foi diluído com CH_2Cl_2 e foi injetado num cromatógrafo gasoso Dani GC 1000. O programa de temperatura utilizado foi semelhante ao utilizado para a análise das amostras, porém a temperatura final utilizada foi de 300 °C, de modo a garantir a detecção dos hidrocarbonetos mais pesados.

Na Figura 4.66 estão representados os cromatogramas de análise do coque da amostra DHY_{0.4/60} após reações em fase gasosa e em fase líquida. Pode-se verificar que o tipo de compostos depositados nos materiais após reação é relativamente diferente. No entanto, há que referir que a duração das reações no dois sistemas foi diferente, o que pode levar a uma formação de compostos mais pesados para maiores tempos de reação. Para a amostra testada em fase gasosa pode-se observar a presença de compostos C_{12} e C_{16} , correspondentes aos picos com tempos de retenção próximos de 10 e 15 minutos, respetivamente. Estes compostos, na sua maioria resultantes de alquilação múltipla, não conseguem desorver da superfície do catalisador.

No entanto, para a amostra testada no reator *batch*, em fase líquida, verifica-se uma presença muito forte de compostos mais leves, com tempos de retenção entre 2.5 e

5 minutos, que correspondem a produtos da reação e até mesmo aos reagentes que ficaram retidos na estrutura porosa do zeólito devido ao bloqueio dos poros gerado pela formação de coque. Pode-se verificar a presença de compostos muito pesados (C_{20+}) para tempos de retenção acima de 20 minutos. Estes compostos (coque) estão mais presentes na amostra utilizada na fase líquida, possivelmente devido ao maior tempo de contacto entre a amostra e os reagentes, ou talvez devido às limitações difusionais existentes em fase líquida, sendo que os produtos formados no interior dos poros do catalisador não difundem através do interior do mesmo e sofrem novas reações de alquilação e transferência de hidrogénio.

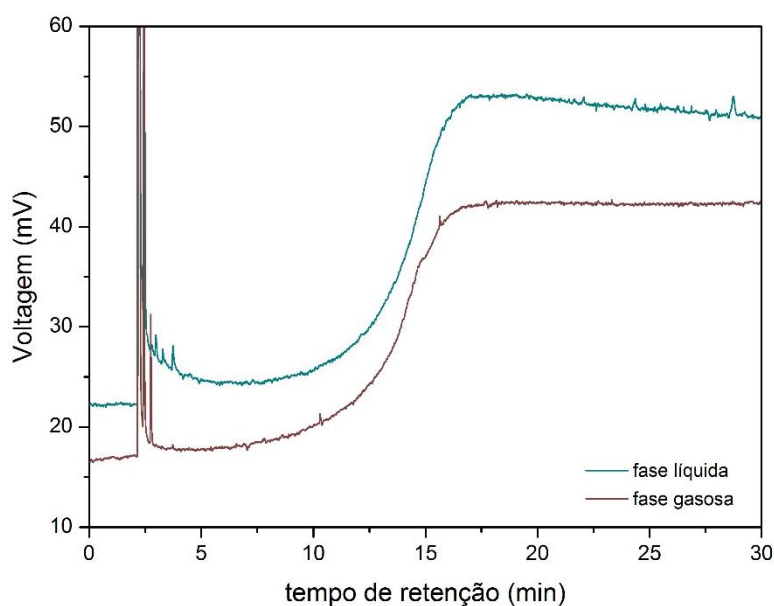


Figura 4.66 Cromatogramas de análise do coque depositado na amostra DHY_{0.4/60} após reação em fase gasosa e em fase líquida

5 Conclusões

Este trabalho tinha como objetivos principais a síntese de novos catalisadores ativos na alquilação de isobutano e olefinas C₄, mais propriamente *trans*-2-butenos. Nesse sentido procedeu-se à síntese de materiais ainda não testados neste processo de produção de alquilado (componente de *blending* na pool de gasolinas), tanto em fase gasosa como em fase líquida.

A utilização de grupos ácidos sulfônicos na superfície de catalisadores sólidos como substitutos para o ácido sulfúrico líquido foi o ponto de partida para a síntese de novos catalisadores de alquilação neste trabalho. Inicialmente testou-se a sua incorporação na superfície de sílicas mesoporosas (MCM-41 e SBA-15), sendo a mesma realizada através de dois métodos distintos: tratamento pós-síntese e síntese direta. Comprovou-se que em ambos os métodos se consegue introduzir grupos sulfônicos no interior dos poros unidimensionais das sílicas, obtendo-se uma maior acidez nos materiais através do método de síntese direta (co-condensação) uma vez que a estrutura da sílica, durante a sua síntese, se adapta à presença dos grupos mercaptopropil permitindo uma maior incorporação dos mesmos na sua superfície, originando assim um maior teor de grupos sulfônicos. A incorporação destes grupos tem influência nas propriedades texturais das sílicas, diminuindo essencialmente o seu diâmetro de poros.

No entanto, a acidez proporcionada pela presença dos grupos sulfônicos na superfície das sílicas é insuficiente para iniciar a reação de alquilação, tanto em fase gasosa como em fase líquida. A fraca densidade dos centros ácidos, juntamente com a hidrofília da superfície proporcionada pela presença de grupos -OH, impede a ativação dos butenos e do isobutano.

Com o mesmo objetivo, procedeu-se à síntese de membranas PVA com grupos sulfônicos, utilizando diferentes teores de ácido sulfosuccínico. Apesar da maior acidez obtida nestes materiais, em comparação com as sílicas, a reduzida área específica deverá ser um dos principais motivos para a ausência de atividade destes materiais como catalisadores na alquilação.

A incorporação de grupos sulfônicos em materiais de carbono, nomeadamente xerogéis de carbono e carvão ativado, permite aumentar consideravelmente a acidez dos materiais. O tratamento dos materiais de carbono com ácido sulfúrico permite não só a incorporação de grupos sulfônicos, mas também a oxidação da superfície gerando outros grupos ácidos, como ácidos carboxílicos e lactonas. Os grupos

sulfônicos são estáveis na superfície dos materiais até cerca de 250 °C, e a sua incorporação é, para os xerogéis, bastante influenciada pela temperatura utilizada na carbonização do material de carbono. Consegue-se uma melhor incorporação de grupos sulfônicos quando se carboniza o xerogel a 1000 °C, uma vez que contém menos grupos funcionais, porém as propriedades texturais são extremamente afetadas após o tratamento com H₂SO₄. A presença de grupos -NH₂ na superfície de xerogéis de carbono sintetizados com melamina permite, após tratamento com ácido clorosulfônico gerar grupos -NHSO₃H, no entanto em menor número que no tratamento com ácido sulfúrico.

Comprovou-se que a presença de grupos sulfônicos na superfície dos materiais de carbono, apesar das excelentes propriedades texturais, não é suficiente para tornar estes materiais ativos para a alquilação. A presença dos grupos sulfônicos, e neste caso de outros grupos funcionais, na superfície dos materiais de carbono, promove a hidrofobicidade desta última, o que se traduz na dificuldade de acesso das moléculas de isobutano e *trans*-2-butenos aos centros ácidos do catalisador. Desta forma, não ocorre o passo de iniciação da alquilação e, conseqüentemente, não há formação de produtos C₅+

Partindo de um material comprovadamente ativo para a alquilação, o ácido fosfotúngstico (12-HPW), utilizou-se como suporte do mesmo os xerogéis de carbono sintetizados a pH 6.0, de forma a tirar partido das suas propriedades texturais e da elevada área de mesoporos. Verificou-se que a utilização de HPW suportado permite uma maior produção de produtos de alquilado, em comparação com o catalisador não suportado. A boa seletividade para trimetilpentanos deve-se à facilidade de acesso de isobutano e *trans*-2-butenos aos centros ácidos do catalisador e à facilidade de difusão dos produtos C₈ através dos poros do xerogel de carbono.

Sendo o zeólito HY ativo para a alquilação, testou-se o efeito da dessilicação do mesmo no seu tempo de vida como catalisador da reação. A dessilicação, tanto no zeólito comercial como no sintetizado, permite um aumento do número de centros ácidos do catalisador. O teor de Si removido da estrutura é maior para concentrações menores de NaOH, uma vez que soluções mais concentradas levam a uma redeposição do Si na estrutura do zeólito.

A dessilicação, para além de aumentar o tempo de vida do catalisador devido à criação de mesoporosidade, permite excelentes conversões de *trans*-2-butenos e

uma melhor seletividade para trimetilpentanos do que o HY original, muito próximo dos valores verificados na refinaria utilizando HF como catalisador.

A temperatura da reação e a OSV têm uma influência direta no tempo de vida do catalisador. Temperaturas mais elevadas originam uma maior formação de coque e consequentemente o catalisador desativa mais rapidamente. Para OSV mais baixas, sendo maior o tempo de contacto dos reagentes com os centros ácidos do zeólito, aumenta-se o tempo de vida do mesmo. Em fase líquida, os zeólitos apresentam um comportamento diferente do verificado em fase gasosa, obtendo-se uma maior quantidade de coque depositado na superfície. Tal pode ficar a dever-se às limitações difusionais existentes, que prejudicam a desorção dos produtos do interior dos poros do zeólito, gerando-se uma maior quantidade de coque devido à proximidade dos centros ácidos.

A queima em ar do coque depositado na superfície dos zeólitos após a reação, permite remover todo o coque da superfície dos mesmos mas reduz significativamente a sua atividade para a alquilação. A utilização de uma elevada percentagem de oxigénio leva à formação intensa de moléculas de água no interior da estrutura porosa dos zeólitos, originando desaluminações e o consequente colapso da estrutura e a perda de propriedades texturais e químicas. De modo a evitar alterações na estrutura dos materiais originais, a queima do coque deverá ser realizada com menores percentagens de oxigénio, por exemplo 5%.

Em suma, os melhores resultados na alquilação de isobutano e *trans*-2-butenos foram obtidos para os catalisadores DHY_{0.4/60} e DHY_{1/60}. Porém, há ainda alguns problemas a resolver antes que seja possível substituir os ácidos atualmente utilizados nas refinarias (H₂SO₄ e HF) por catalisadores sólidos.

6 Sugestões de Trabalho Futuro

A regeneração dos catalisadores é um passo fundamental para a viabilidade de um processo de alquilação recorrendo a catalisadores sólidos. Este trabalho permitiu encontrar alternativas viáveis de catalisadores ativos para a alquilação de isobutano e *trans*-2-buteno, no entanto, os métodos de regeneração aplicados não permitiram recuperar a atividade inicial demonstrada pelos catalisadores.

Assim, uma das primeiras sugestões para trabalho futuro consiste no estudo da influência da percentagem de O₂, utilizada durante a queima do coque, nas propriedades texturais, estruturais e químicas, e consequentemente catalíticas, dos catalisadores zeolíticos dessilicados.

Outra sugestão consiste na aplicação de um método de regeneração semelhante ao utilizado nos processos Alkylene™ (Secção 2.5.2.1) e AlkyClean® (Secção 2.5.2.2). Realizar a deposição de diversos teores de Pt nos zeólitos dessilicados frescos, e após a sua utilização na reação de alquilação proceder à regeneração com H₂ a temperaturas mais baixas (200-250 °C). Este procedimento permite eliminar as espécies de coque depositadas na superfície dos catalisadores através de reação de *hydrocracking*, originando moléculas de menor volume que desorver com maior facilidade da estrutura porosa dos catalisadores. No entanto, realizando testes em fase líquida não poderá ser utilizado n-heptano como solvente uma vez que um catalisador do tipo Pt-HY funciona como catalisador de hidroisomerização numa molécula de n-heptano, visto que tem um carácter bifuncional (metal e ácido). Seria mais indicado num processo em fase gasosa.

Como alternativa, poder-se-ia realizar a síntese do zeólito Y na superfície de materiais de carbono mesoporosos (xerogéis de carbono), utilizando estes últimos como *template* realizando de seguida a queima do material de carbono (*exotemplating*), dotando assim o zeólito de propriedades texturais que poderão ser uma mais-valia na alquilação de isobutano e olefinas.

Por questões logísticas não foi possível testar a reação de alquilação em fase líquida sem o recurso a um solvente. Deste modo seria interessante observar o comportamento dos catalisadores sintetizados durante este trabalho num sistema contendo somente isobutano e *trans*-2-buteno sob pressão de N₂, sem influência de n-heptano na difusão dos reagentes e produtos através da estrutura porosa dos catalisadores.

Seria também interessante realizar uma avaliação económica à implementação de um processo de alquilação utilizando zeólitos dessilicados como catalisadores.

7 Anexos

7.1 Determinação das condições ótimas para sulfonação de materiais de carbono

De forma a otimizar a etapa de sulfonação dos materiais de carbono utilizados foi realizado um estudo preliminar com o intuito de encontrar as melhores condições para a incorporação de grupos sulfónicos através do tratamento com ácido sulfúrico.

Numa fase inicial sintetizaram-se, tal como referido no capítulo 3.1.3.1, xerogéis de carbono utilizando 2 temperaturas distintas de carbonização: 700 e 800 °C. Na Figura 7.1 estão representadas as isotérmicas de adsorção de N₂ destes materiais. Devido à maior presença de área de mesoporos da amostra CX6.0-800 (Tabela 7.1), optou-se por testar a sulfonação desta amostra.

Como referido no capítulo 3.1.3.3.1, utilizaram-se diversas condições de sulfonação, as isotérmicas de adsorção e desorção de N₂ dos xerogéis de carbono sulfonados estão representadas na Figura 7.2 e na Figura 7.3. Na Tabela 7.1 estão também resumidas as propriedades texturais destes materiais após sulfonação.

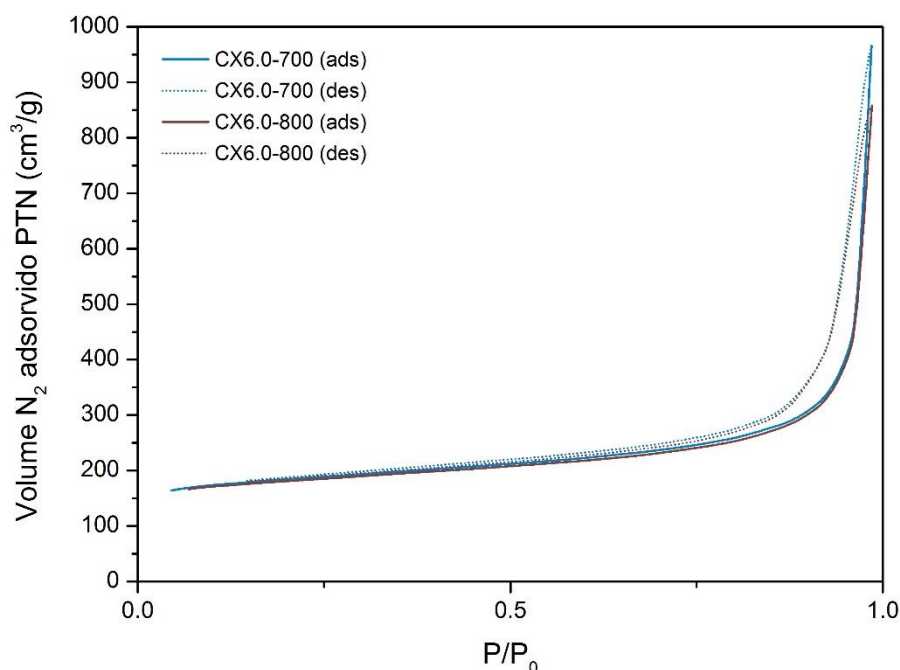


Figura 7.1 Isotérmicas de adsorção e desorção de azoto nas amostras de xerogel de carbono CX6.0-700 e CX6.0-800

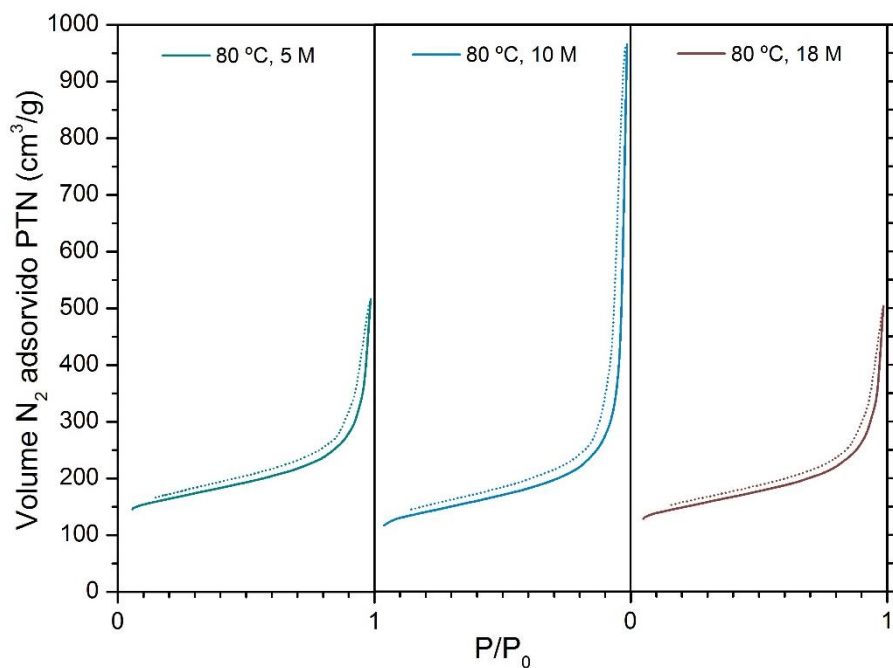


Figura 7.2 Isotérmicas de adsorção e desorção de azoto nas amostras de xerogel de carbono após tratamento com H_2SO_4 a 80 °C com diversas concentrações

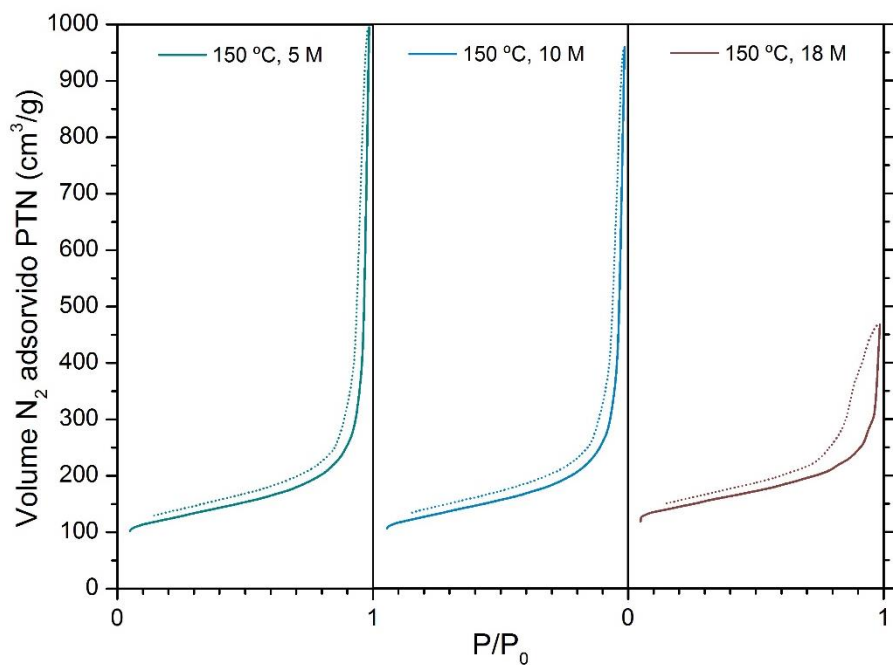


Figura 7.3 Isotérmicas de adsorção e desorção de azoto nas amostras de xerogel de carbono após tratamento com H_2SO_4 a 150 °C com diversas concentrações

Tabela 7.1 Propriedades texturais dos xerogéis de carbono antes e após tratamento com H_2SO_4 em diversas condições, obtidas a partir das isotérmicas de adsorção e desorção de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$

	S_{BET}^{10} (m^2/g)	S_{meso}^{11} (m^2/g)	V_{poro}^{12} (cm^3/g)	V_{micro}^{11} (cm^3/g)	d_{poro}^{14} (nm)
CX6.0-700	678	201	1.50	0.20	25.9
CX6.0-800	634	226	1.06	0.17	15.8
CXS6.0-800-80-5	603	207	0.80	0.17	12.2
CXS6.0-800-80-10	520	219	1.50	0.12	25.2
CXS6.0-800-80-18	549	205	0.78	0.14	12.5
CXS6.0-800-150-5	459	213	1.54	0.10	27.0
CXS6.0-800-150-10	471	214	1.49	0.10	26.0
CXS6.0-800-150-18	541	193	0.73	0.14	12.2

Verifica-se que, independentemente das condições utilizadas, as propriedades texturais dos materiais são sempre influenciadas pelo tratamento de sulfonação. No entanto, o objetivo principal era obter uma boa incorporação de grupos sulfônicos sem afetar muito a estrutura mesoporosa do xerogel de carbono.

Na Tabela 7.2 apresenta-se a acidez total dos materiais, bem como a quantidade de grupos sulfônicos incorporados na sua estrutura. Pode-se constatar que quanto maior a concentração e a temperatura utilizada, maior a incorporação de grupos sulfônicos.

Assim sendo, as condições de sulfonação dos materiais de carbono utilizadas foram: ácido sulfúrico concentrado, num banho de óleo a $150\text{ }^\circ\text{C}$, durante 3 horas em agitação.

De notar que se optou por repetir a síntese do xerogel a pH 6.0, por este motivo os resultados para a amostra CX apresentada no capítulo 4.3.1.1 não correspondem integralmente à amostra na qual se testou a sulfonação.

Tabela 7.2 Propriedades ácidas (acidez total e grupos sulfônicos) dos xerogéis de carbono sintetizados

	Acidez¹⁵ (mmol_{H+}/g)	S²⁰ (mmol/g)
CX6.0-700	0.25 ± 0.25	-
CX6.0-800	0.24 ± 0.20	-
CXS6.0-800-80-5	1.25 ± 0.07	0.30
CXS6.0-800-80-10	1.14 ± 0.14	0.36
CXS6.0-800-80-18	2.13 ± 0.10	0.47
CXS6.0-800-150-5	2.38 ± 0.14	0.33
CXS6.0-800-150-10	1.71 ± 0.26	0.41
CXS6.0-800-150-18	1.91 ± 0.08	0.52

7.2 Análises de TPO das amostras de heteropoliácido suportado em xerogéis de carbono

Os xerogéis de carbono com heteropoliácidos foram analisados por TPO antes e após as reações de forma a quantificar o coque depositado. Na Figura 7.4 estão representadas os termogramas em ar (TPO) e as respectivas derivadas da amostra HPW33/CX antes e após reação de alquilação no reator de leito fixo às temperaturas de 80, 100 e 120 °C. Pode-se confirmar a presença de coque através das perdas de massa verificadas entre 550 e 650 °C.

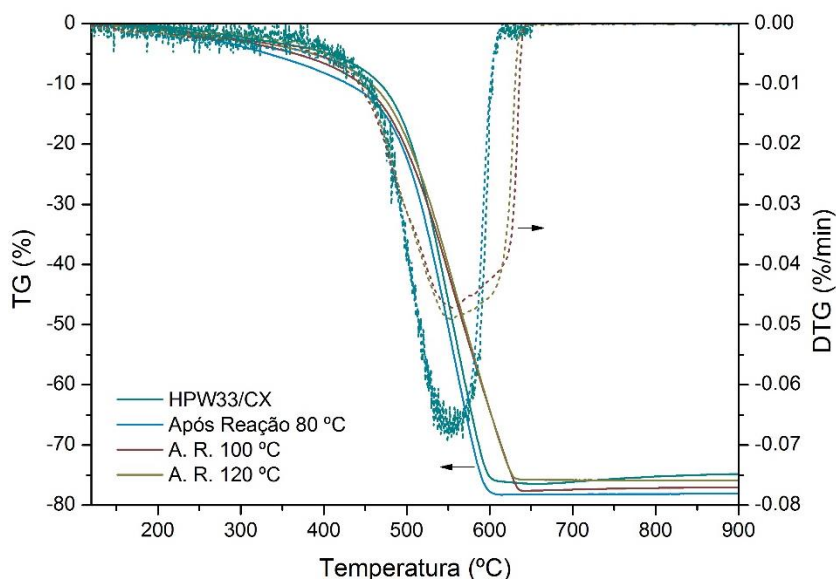


Figura 7.4 Curvas de TPO para a amostra HPW33/CX antes e após reações em fase gasosa a 80, 100 e 120 °C

7.3 Calibração do Cromatógrafo Gasoso

A calibração do GC foi realizada em duas etapas. Numa fase inicial procedeu-se à otimização da separação dos picos de isobutano e *trans*-2-butenos. Para isso, simulou-se um processo de reação em fase gasosa sem catalisador, utilizando as condições de reação desejadas: razão I/O de 10, 80 °C, OSV (para 200 mg de catalisador) de 1h⁻¹. Através de injeções do gás efluente do reator no GC, analisou-se a separação e resolução dos picos correspondentes aos reagentes.

Para quantificar os produtos de alquilação foram utilizados como padrões: 2-metilbutano (isopentano), 2,3-dimetilbutano e 2,2,4-trimetilpentano como

referências para os próprios produtos e para outros hidrocarbonetos C₅, C₆ e C₈, respetivamente. Utilizou-se ainda n-hexano, n-heptano e n-octano para identificar os cortes entre os hidrocarbonetos com 6, 7 e 8 carbonos na sua estrutura. A identificação dos restantes produtos de alquilação foi feita com base nos seus pontos de ebulição, uma vez que num processo de cromatografia gasosa, utilizando uma coluna capilar do tipo EC-1, os produtos são separados consoante os seus pontos de ebulição, saindo os compostos mais voláteis a tempos de retenção mais curtos e os compostos menos voláteis a tempos de retenção mais longos.

Os compostos referidos foram introduzidos de forma análoga ao isobutano e ao *trans*-2-buteno. No entanto, utilizou-se uma corrente de N₂ saturada nos devidos hidrocarbonetos. Os compostos foram introduzidos em saturadores localizados no interior dum banho termostatzado a 25 °C (298 K), nos quais se introduziu uma corrente de N₂ puro. As concentrações dos hidrocarbonetos na corrente de N₂ saturada foram determinadas recorrendo à Equação de Antoine (Equação 30), na qual P_{sat} corresponde à pressão de saturação do composto à temperatura do banho, T corresponde à temperatura do banho e as constantes C_1 a C_5 são características de cada composto e foram retiradas de [166].

$$P_{sat} = \exp\left(C_1 + \frac{C_2}{T} + C_3 \times \ln T + C_4 \times T^{C_5}\right)$$

Equação 30

As concentrações foram obtidas recorrendo à Equação 31, na qual P_{Total} corresponde à pressão total, neste caso a pressão atmosférica, 101325 Pa.

$$C(ppm) = \frac{P_{sat} \times 10^6}{P_{Total}}$$

Equação 31

A concentração na corrente de N₂ depende do caudal utilizado, pelo que de modo a obter curvas de calibração variou-se a concentração do composto volátil adicionando uma corrente de N₂ puro, variando-se o seu caudal ($Q_{N_2+volátil}$) e mantendo o caudal volumétrico total (Q_{Total}) constante e igual a 100 cm³/min.

A concentração real dos compostos, $C_{volátil}$, foi determinada segundo a Equação 32.

$$C_{volátil} (ppm) = \frac{C(ppm) \times Q_{N_2+volátil}}{Q_{Total}}$$

Equação 32

Na Tabela 7.3 estão resumidas as constantes da Equação de Antoine de cada um dos compostos estudados, bem como as suas pressões de saturação (P_{sat}) e a correspondente concentração na corrente de arraste de N_2 . Na Figura 7.5 e na Figura 7.6 apresentam-se as curvas de calibração para os dois reagentes, isobutano e *trans*-2-butenos, respetivamente.

Tabela 7.3 Cálculo das pressões de saturação dos compostos, recorrendo à equação de Antoine, utilizando as constantes retiradas de [166]

Composto	C ₁	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	P _{sat} (Pa)	C (ppm)
2-metilbutano	72.35	-5010.9	-7.88	8.98E-6	2	76270	752725
2,3-DMB	77.24	-5695.9	-8.51	8.02E-6	2	25333	250021
n-hexano	104.65	-6995.5	-12.70	1.24E-5	2	16122	159108
n-heptano	87.83	-6996.4	-9.88	7.21E-6	2	4667	46058
n-octano	96.08	-7900.2	-11.00	7.18E-6	2	1392	13756
2,2,4-TMP	87.87	-6831.7	-9.98	7.77E-6	2	5118	50507

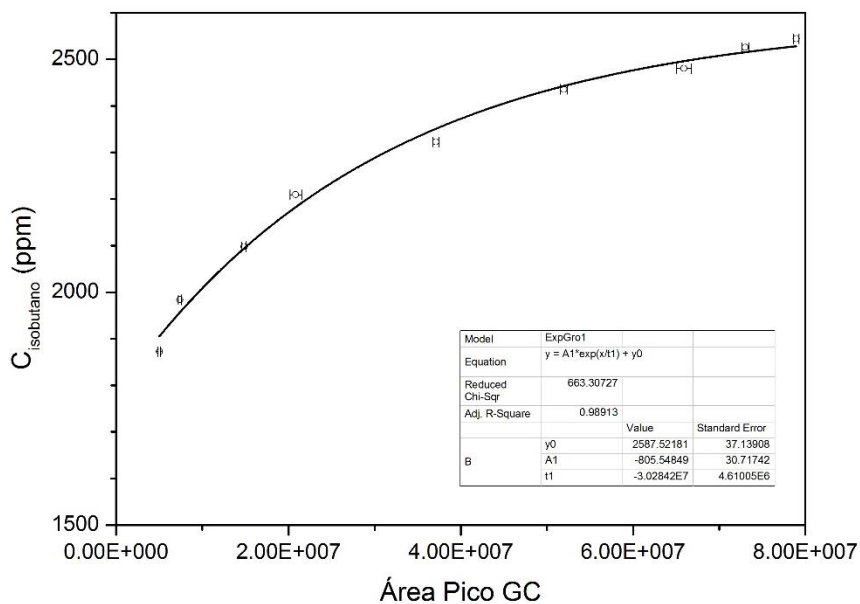


Figura 7.5 Curva de calibração do cromatógrafo gasoso para o isobutano

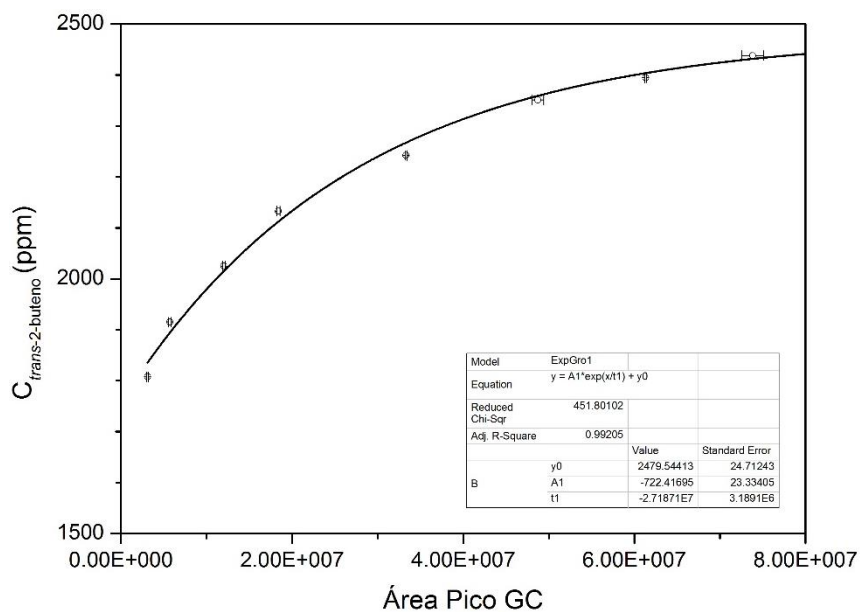


Figura 7.6 Curva de calibração do cromatógrafo gasoso para o *trans*-2-buteno

A título de exemplo, na Tabela 7.4 estão resumidos os produtos de alquilação detetados com os respetivos tempos de retenção, e a áreas dos picos obtidos em cada amostra, para uma das reações realizadas em fase gasosa.

Tabela 7.4 Exemplo das áreas obtidas a partir de um cromatograma

				T.O.S. (min)							
Peak	t _R (min)		Compound	10	20	41	61	109	151	193	0
1	6.1	C ₄	isobutane	4834827	4559081	4440818	4360505	4452256	4573143	4460192	
2	6.3		trans-2-butene	124563	546241	797603	706737	830297	882412	881667	
3	6.9		isopentane	12641	4782	1904	1277	690	185	631	
4	7.1	C ₅ -C ₆									
5	7.5				1372	974	866	1046	778	191	
6	8.4		2,3-DMB	5601	1357	240	245	126	225	67	
7	8.9			4753	1750	448	41	47	226	56	
ΣC ₅ -C ₆				22995	9261	3566	2429	1909	1414	945	0
8	10.2	C ₇									
9	10.5			2410	2641	345	367	87	81	114	
10	10.7					583			157		
11	12.0				5733	1038	783	788	314	73	
12	12.3				759	211	84	29	33	93	
13	12.9				7427	2127	1044	399	500	90	
ΣC ₇				2410	16560	4304	2278	1303	1085	370	0
ΣC ₄ -C ₇											
14	15.1	C ₈	2,2,4-TMP		11460	5799	2919	1452	1011	934	
15	15.7		2,2-DMH								
16	15.9		2,4-DMH		8093	2771	1366	581	195	51	
17	16.1		2,5-DMH		2979	563	463	131	19	43	
18	16.4		2,2,3-TMP		11818	7281	4239	1918	653	953	
19	16.8		2,3,4-TMP		4243	3006	1863	866	283	84	
20	17.1		2,3-DMH		523	298	309	38	70	23	
21	17.4		2-methylheptane								
22	17.6		2,3,3-TMP		3948	3918	2224	905	473	86	
23	18.0	3,4-DMH									
ΣC ₈				0	43064	23636	13383	5891	2704	2174	0
TMP's											
Outros C ₈					105.867569	187.883652	325.82418	755.772534	1691.25111	2051.60626	
24	18.5	C ₉₊									
25	18.8										
26	19.1				1555	1573	1033	470	314	109	
27	19.5					427	221	12	39	12	
28	19.7										
29	20.0					1127	743	7	165	51	
30	20.5						1065	636	504	407	
31	20.9										
32	21.2										
33	21.4										
34	21.6										
35	21.8						467	169	99	53	
36	22.0						602	406	117	100	
37	22.5										
38	22.9										
39	23.1										
40	23.4										
41	23.5										
42	23.7										
43	23.9										
44	24.3										
45	24.6										
46	25.0										
ΣC ₉₊				0	1555	3127	4131	1700	1238	732	0

7.4 Fichas de Segurança dos Gases

7.4.1 Isobutano

	FICHA DE DADOS DE SEGURANÇA	Página : 1
		Edição revista (*) Nº : 2
		Data : 18 / 10 / 2010
		Substitui : 19 / 8 / 2004
Isobutano		075-1



2.1 : Gás inflamável.

Perigo



1 Identificação da substância/ preparação e da sociedade/ empresa

Identificador do produto : Isobutano
Designação Comercial : 075-1
Nº Ficha de Segurança : 075-1
Denominação química : Isobutano
Nº CAS : 000075-28-5
Nº CE : 200-857-2
Nº índice : 601-004-00-0
Fórmula química : C₄H₁₀ / (CH₃)₂CHCH₃
Registo nº : Prazo de registo não expirou
Uso : Industrial e profissional. Efectuar a avaliação de riscos antes de usar.
Identificação da Empresa : S.P.A.L. "ARLIQUIDO" Lda.
Rua Dr. António Loureiro Borges, 4 - 2º; Telf. +351 214 164 900
1495-131 ALGÉS Portugal.
Apoio ao Cliente: +351 808 299 299
Telf Emergência : +351 800 209 902
E-mail: linha.directa@airliquide.com
Email (pessoa competente): : linha.directa@airliquide.com
Número de telefone de emergência : Centro Inf. Antivenenos : +351 808 250 143.

2 Identificação dos perigos

Classificação da substância ou preparação

Classe de Risco e Código de
Categoria Regulamento CE 1272/2008
(CLP)

• Perigos físicos : Gases inflamáveis - Categoria 1 - Perigo (H220)
Gases sob pressão - Gases liquefeitos - Atenção (H280)

Classificação CE 67/548 ou CE 1999/ : F+; R12
45

Elementos do rótulo

Regulamento de Rotulagem
CE 1272/2008 (CLP)

S.P.A.L. "ARLIQUIDO" Lda.

Rua Dr. António Loureiro Borges, 4 - 2º; Telf. +351 214 164 900 1495-131 ALGÉS Portugal.

Apoio ao Cliente: +351 808 299 299

Telf Emergência : +351 800 209 902

E-mail: linha.directa@airliquide.com

	FICHA DE DADOS DE SEGURANÇA	Página : 2
		Edição revista (*) Nº : 2
		Data : 18 / 10 / 2010
		Substitui : 19 / 8 / 2004
Isobutano		075-1

2 Identificação dos perigos /...

- Pictogramas de perigo



- Pictogramas de perigo
- Palavra de advertência

: Perigo

- Frases de perigo

: H220 : Gás extremamente inflamável.
H280 : Contém gás sob pressão; risco de explosão sob a acção do calor.

- Frases de prudência

- Prevenção

: P210 : Manter afastado do calor/faisca/chama aberta/superfícies quentes. – Não fumar.

- Resposta

: P377 : Incêndio por fuga de gás: não apagar, a menos que se possa deter a fuga em segurança.
P381 : Eliminar todas as fontes de ignição se tal puder ser feito em segurança.

- Armazenagem

: P403 : Armazenar em local bem ventilado.

Rotulagem (CE 67/548 ou CE 1999/45)

Símbolo(s)

: F+ : Extremamente inflamável



Frases R

: R12 : Extremamente inflamável.

Frases S

: S9 : Manter o recipiente num local bem ventilado.
S16 : Manter afastado de qualquer chama ou fonte de ignição - Não fumar.

Outros perigos

Outros perigos

: Nenhum.

3 Composição/informação sobre os componentes

Substância / Preparação

: Substância.

Nome do componente	Conteúdo	Nº CAS	Nº CE	Nº índice	Classificação
Isobutano	100 %	75-28-5	200-857-2	601-004-00-0	NOTE 2 F+; R12 Flam. Gas 1 (H220) Liq. Gas (P280)

Não contém outros componentes ou impurezas que possam modificar a classificação do produto.

Nota 1: Enumerados nos Anexos IV/ V do REACH, isentos de registo

Nota 2: Prazo de registo não expirou

Texto integral das frases R na secção 16.

4 Primeiros socorros

Medidas de primeiros socorros

- Inalação

: Em elevadas concentrações pode causar asfixia. Os sintomas podem incluir perda de conhecimento e motricidade. A vítima pode não ter percepção da asfixia.
Em baixas concentrações pode ter efeitos narcotizantes. Os sintomas podem ser: vertigens, dor de cabeça, náuseas e perda de coordenação
Retirar a vítima da área contaminada utilizando o equipamento de respiração autónoma. Manter a vítima quente e em repouso. Chamar o médico. Aplicar a respiração artificial se a vítima parar de respirar.

S.P.A.L. "ARLIQUIDO" Lda.

Rua Dr. António Loureiro Borges, 4 - 2º; Telf. +351 214 164 900 1495-131 ALGÉS Portugal.

Apoio ao Cliente: +351 808 299 299

Telf Emergência : +351 800 209 902

E-mail: linha.directa@airliquide.com

	FICHA DE DADOS DE SEGURANÇA	Página : 3
		Edição revista (*) Nº : 2
		Data : 18 / 10 / 2010
		Substitui : 19 / 8 / 2004
Isobutano		075-1

4 Primeiros socorros /...

- Contacto com a pele e com os olhos : Em caso de derrame de líquido: lavar com água pelo menos 15 minutos.
- Ingestão : A ingestão não é considerada como uma via potencial de exposição.

5 Medidas de combate a incêndios

- Riscos específicos** : A exposição ao fogo pode provocar rotura e/ou explosão dos recipientes Em condições de incêndio, estarão presentes fumos perigosos. O fogo pode iniciar-se a certa distância da fuga.
- Produtos perigosos da combustão** : A combustão incompleta pode formar monóxido de carbono.
- Meios de extinção**
- **Meios de extinção adequados** : Podem ser usados todos os agentes de extinção conhecidos.
- Métodos específicos** : Se possível eliminar a fuga do produto.
Afastar-se do recipiente e arrefecê-lo com água protegendo-se atrás de uma parede.
Não extinguir uma fuga de gás inflamada a menos que seja absolutamente necessário. Pode-se produzir a reinfamação espontânea e explosiva. Extinguir os outros fogos.
- Equipamento de protecção especial para o combate a incêndios** : Em espaços fechados, utilizar o equipamento de respiração autónoma de pressão positiva.

6 Medidas a tomar em caso de fugas acidentais

- Precauções pessoais** : Utilizar equipamento de respiração autónoma de pressão positiva quando entrar na área a não ser que se comprove que a atmosfera é respirável
Evacuar a área.
Assegurar adequada ventilação de ar.
Eliminar as possíveis fontes de ignição.
- Precauções a nível ambiental** : Tentar eliminar a fuga ou derrame.
Impedir a entrada do produto em esgotos, fossas, caves ou qualquer outro lugar onde sua acumulação possa ser perigosa.
- Métodos de limpeza** : Ventile a área.

7 Manuseamento e armazenagem

- Manipulação** : Evitar acumulação de cargas electrostáticas.
Impedir a entrada de água no recipiente.
Purgar o ar da instalação antes de introduzir o gás.
Não permitir o retorno do produto para o recipiente.
Utilizar somente equipamentos com especificação apropriada a este produto e à sua pressão e temperatura de fornecimento. Contactar o seu fornecedor de gás em caso de dúvidas.
Manter ao abrigo de toda a fonte de inflamação (incluindo cargas electrostáticas).
Seguir as instruções do fornecedor para o manuseamento do recipiente.
- Armazenagem** : Armazene em área seca e fresca.
Colocar o recipiente em local bem ventilado, a temperaturas inferiores a 50°C.
Separar em armazém os gases oxidantes de outros produtos oxidantes.

8 Controlo da exposição/protecção individual

- Protecção individual** : Garantir ventilação adequada.
Não fumar durante o manuseamento do produto.
- **Protecção respiratória** : Em caso de ventilação insuficiente, usar equipamento respiratório adequado. Os utilizadores de aparelhos respiratórios devem receber formação específica.

S.P.A.L. "ARLIQUIDO" Lda.

Rua Dr. António Loureiro Borges, 4 - 2º; Telf. +351 214 164 900 1495-131 ALGÉS Portugal.

Apoio ao Cliente: +351 808 299 299

Telf Emergência: +351 800 209 902

E-mail: linha.directa@airliquide.com

	FICHA DE DADOS DE SEGURANÇA	Página : 4
		Edição revista (*) Nº : 2
		Data : 18 / 10 / 2010
		Substitui : 19 / 8 / 2004
Isobutano		075-1

8 Controlo da exposição/protecção individual /...

- Protecção das mãos : Usar luvas.
- Protecção da pele : Usar vestuário de protecção adequado. Luvas e sapatos de segurança no manuseamento de garrafas.
- Protecção dos olhos : Óculos de segurança.
- Limite de exposição ocupacional :
 - Isobutano : OEL (UK)-LTEL [ppm] : 600
 - Isobutano : OEL (UK)-STEL [ppm] : 750
 - Isobutano : LTEL - UK [ppm] : 500
 - Isobutano : STEL - UK [ppm] : 750
 - Isobutano : VLA ED [ppm] : 1000
 - Isobutano : TLV® -TWA [ppm] : 800
 - Isobutano : TLV® -TWA [ppm] : 800

9 Propriedades físicas e químicas

- Estado físico a 20 °C : Gás liquefeito.
- Cor : Gás incolor.
- Cheiro : Adocicado. Dificilmente detectável pelo cheiro em baixas concentrações. Frequentemente adicionado um produto com mau cheiro.
- Peso molecular : 58
- Ponto de fusão [°C] : -159
- Ponto de ebulição [°C] : -12
- Temperatura crítica [°C] : 135
- Pressão do vapor [20°C] : 3 bar
- Densidade relativa, gás (ar=1) : 2
- Densidade relativa, líquido (água=1) : 0.59
- Solubilidade na água [mg/l] : 54
- Gama de inflamabilidade : 1.5 a 8.5
- Temperatura de auto-inflamação [°C] : 460
- Outros dados : Gás ou vapor mais pesado que o ar. Pode acumular-se em espaços confinados, em especial ao nível ou abaixo do solo.

10 Estabilidade e reactividade

- Produtos de decomposição perigosos : Nenhum.
- Materiais incompatíveis :
 - Pode formar uma mistura explosiva com o ar
 - Pode reagir violentamente com oxidantes
 - Ar, Oxidante.
- Condições a evitar : Manter afastado do calor/faisca/chama aberta/superfícies quentes. – Não fumar. Manter ao abrigo de toda a fonte de inflamação (incluindo cargas electrostáticas).

11 Informação toxicológica

- Informação sobre Toxicidade : Efeitos toxicológicos desconhecidos para este produto.

12 Informação ecológica

- Informação sobre efeitos ecológicos : Produto sem efeitos ecológicos negativos conhecidos.


S.P.A.L. "ARLIQUIDO" Lda.

Rua Dr. António Loureiro Borges, 4 - 2º ; Telf. +351 214 164 900 1495-131 ALGÉS Portugal.

Apoio ao Cliente: +351 808 299 299

Telf Emergência : +351 800 209 902

E-mail: linha.directa@airliquide.com

	FICHA DE DADOS DE SEGURANÇA	Página : 5
		Edição revista (*) Nº : 2
		Data : 18 / 10 / 2010
		Substitui : 19 / 8 / 2004
Isobutano		075-1

13 Considerações relativas à eliminação

Generalidades : Não descarregar em locais onde haja o perigo potencial de formar uma mistura explosiva com o ar. O gás descarregado deve ser queimado em queimador apropriado, equipado com dispositivo anti-retorno de chama.
Não descarregar em locais onde sua acumulação possa ser perigosa.
Em caso de necessidade contactar o fornecedor para informações.

14 Informações relativas ao transporte

Número ONU : 1969
• Rotulagem ADR, IMDG, IATA



: 2.1 : Gás inflamável.

Transporte terra

ADR/RID
Nº Identificação de Perigo : 23
Designação oficial de transporte da ONU : ISOBUTANO
Classes de perigo para efeitos de transporte : 2
- Código de classificação ADR/RID : 2 F
- Instruções de Embalagem - Geral : P200
- Restrição em túnel : B/D: Passagem proibida por túneis das categorias B e C quando transportado em cisternas. Passagem proibida por túneis das categorias D e E



Transporte por mar

- Código IMO-IMDG
• Designação oficial para transporte : ISOBUTANO
• Classe : 2.1
- Grupo de embalagem IMO : P200
- Preparação de Emergência (EmS) - Incêndio : F-D
- Preparação de Emergência (EmS) - Derrames : S-U
- Instruções de Embalagem : P200

Transporte aéreo

- ICAO/IATA
• Designação oficial para transporte : ISOBUTANE
• Classe : 2.1
• IATA-Avião de Carga e Passageiros : Não é permitida em aviões de passageiros.

S.P.A.L. "ARLIQUIDE" Lda.

Rua Dr. António Loureiro Borges, 4 - 2º; Telf. +351 214 164 900 1495-131 ALGÉS Portugal.

Apoio ao Cliente: +351 808 299 299

Telf Emergência : +351 800 209 902

E-mail: linha.directa@airliquide.com

	FICHA DE DADOS DE SEGURANÇA	Página : 6
		Edição revista (*) Nº : 2
		Data : 18 / 10 / 2010
		Substitui : 19 / 8 / 2004
Isobutano		075-1

14 Informações relativas ao transporte /...

- Avião unicamente de carga : Permitido.
- Instruções de Embalagem : 200
- Verificar que os recipientes estão bem fixados.
- Evitar o transporte em veículos onde o espaço de carga não está separado da cabine de condução.
- Antes de transportar os recipientes :
Assegurar que o condutor do veículo conhece os perigos potenciais da carga bem como as medidas a tomar em caso de acidente ou emergência.
- Garantir ventilação adequada.
- Comprovar que a válvula está fechada e que não tem fugas.
- Comprovar que o tampão de saída da válvula (quando existente) está correctamente instalado.
- Comprovar que o dispositivo de protecção da válvula (quando existente) está correctamente instalado.
- Cumprir a legislação em vigor.

15 Informação sobre regulamentação

- Regulamentação/legislação específica para a substância ou mistura em matéria de saúde, segurança e ambiente : Assegurar que todas as regulamentações nacionais ou locais são respeitadas.
- Regulamentação Seveso 96/82/EC : Enumerados

16 Outras informações

- Assegurar que os operadores compreendem bem os riscos da inflamabilidade.
- O contacto com o líquido pode causar queimaduras e enregelamento pelo frio.
- Os riscos de asfixia são frequentemente subestimados e devem ser realçados durante a formação dos operadores.
- Lista do texto completo das frases R na secção 3. : R12 : Extremamente inflamável.
- A presente Ficha de Dados de Segurança foi estabelecida de acordo com as Directivas Europeias em vigor e é aplicável a todos os países que traduziram as Directivas nas suas leis nacionais.
- O conteúdo e formato desta FDS está em conformidade com o Regulamento (CE) 1907/2006 REACH.
- Ver ficha técnica para informações detalhadas.
- RENUNCIA DE RESPONSABILIDADE** : Embora tenham sido dispensados todos os cuidados na sua elaboração, nenhuma responsabilidade será aceite em caso de danos ou acidentes resultantes da sua utilização.
As informações dadas neste documento são consideradas exactas até ao momento da sua impressão. Antes de utilizar este produto para experiências ou novos processos, examinar atentamente a compatibilidade e segurança dos materiais utilizados.
- Informações adicionais : Alterações por revisão - Veja : *

* Secção 2 adaptação da Directiva Europeia nº 1272/ 2008 (CLP).

A informação nesta FDS foi obtida de fontes que acreditamos serem dignas de confiança. Contudo, a informação é providenciada sem qualquer garantia expressa ou implícita com respeito à sua exactidão. As condições ou métodos de manuseamento, armazenamento, utilização ou eliminação do produto estão fora do nosso controle e podem não ser do nosso conhecimento. Por esta e outras razões, não assumimos responsabilidade e expressamente renunciamos responsabilidade por perdas, estragos ou custos que possam resultar ou estejam de qualquer maneira relacionados com o manuseamento, armazenamento, utilização ou eliminação do produto. Esta FDS for preparada para este produto e só deve ser utilizada com este produto. Se o produto é utilizado como parte de um outro produto, esta informação FDS pode não ser aplicável.

Fim do documento

S.P.A.L. "ARLIQUIDO" Lda.


Rua Dr. António Loureiro Borges, 4 - 2º ; Telf. +351 214 164 900 1495-131 ALGÉS Portugal.

Apoio ao Cliente: +351 808 299 299

Telf Emergência : +351 800 209 902

E-mail: linha.directa@airliquide.com



7.4.2 Trans-2-buteno

	Página: 1 / 6
	Versão: 2
	Data de Emissão: 13/04/2011
	Data de Revisão: 13/11/2013
	Número de FSP:

FICHA DE SEGURANÇA DE PRODUTO	016
--------------------------------------	------------


Buteno trans-	
----------------------	--

SECÇÃO 1: Identificação da substância/mistura e da sociedade/empresa	
1.1. Identificador do produto Designação Comercial : Buteno trans- Registo nº : Prazo de registo não expirou Fórmula química : C ₄ H ₈	
1.2. Utilizações identificadas relevantes da substância ou mistura e utilizações desaconselhadas Utilizações pertinentes identificados : Industrial e Profissional. Efectuar a avaliação de riscos antes de usar. Uso em laboratório Gás de teste/ Gás de calibração Reacção química/ Síntese Para mais informações contacte o fornecedor	
1.3. Identificação do fornecedor da ficha de dados de segurança Identificação da Empresa : PRAXAIR PORTUGAL GASES, S.A. E.N. Nº13 - KM 6,4 4470-909 Maia Direcção de email (pessoa competente) : contact_espana@praxair.com	
1.4. Número de telefone de emergência Telefone (pessoa competente) : (+34)914533000 Telefone de emergência (24 h) : (+351)220407555	

SECÇÃO 2: Identificação dos perigos	
2.1. Classificação da substância ou mistura Classe de Risco e Código de Categoria Regulamento CE : 1272/2008 (CLP) • Perigos físicos : Gases inflamáveis - Categoria 1 - Perigo - (CLP : Flam. Gas 1) - H220 Gases sob pressão - Gases liquefeitos - Atenção - (CLP : Press. Gas) - H280 Classificação CE 67/548 ou CE : 1999/45 Classificação CE : F+; R12	
2.2. Elementos do rótulo Regulamento de Rotulagem CE : 1272/2008 (CLP) • Pictogramas de perigo : <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;">   </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> GHS02 GHS04 </div>	
• Palavra de advertência : Perigo • Frases de perigo : H220 : Gás extremamente inflamável. H280 : Contém gás sob pressão; risco de explosão sob a acção do calor. • Frases de prudência : - Prevenção : P210 : Manter afastado do calor/faisca/chama aberta/superfícies quentes. - Não fumar. - Resposta : P377 : Incêndio por fuga de gás: não apagar, a menos que se possa deter a fuga em segurança. P381 : Eliminar todas as fontes de ignição se tal puder ser feito em segurança. P403 : Armazenar em local bem ventilado. - Armazenagem : 2.3. Outros perigos : Informações gerais : Nenhum.	

SECÇÃO 3: Composição/informação sobre os componentes	
3.1. Substância / Preparação Nome do componente : Substância. Conteúdo : Buteno trans- N.º CAS : 624-64-6 N.º CE : 210-855-3 N.º Índice : 601-012-00-4 N.º Reach : Nota2 Classificação : F+; R12 Flam. Gas 1 (H220) Press. Gas Liquefied (H280)	
Outras recomendações • Não contém outros componentes ou impurezas que possam modificar a classificação do produto. • Texto integral das frases R na secção 16. • Texto completo das frases H na secção 16.	

SECÇÃO 4: Primeiros socorros

	Página: 2 / 6
	Versão: 2
	Data de Emissão: 13/04/2011
	Data de Revisão: 13/11/2013
	Número de FSP:
016	
FICHA DE SEGURANÇA DE PRODUTO	
Buteno trans-	
4.1. Descrição das medidas de primeiros socorros - Inalação : Retirar a vítima da área contaminada utilizando o equipamento de respiração autónoma. Manter a vítima quente e em repouso. Chamar o médico. Aplicar a respiração artificial se a vítima parar de respirar. - Contacto com a pele : Em caso de derrame de líquido: lavar com água pelo menos 15 minutos. - Contacto com os olhos : Em caso de derrame de líquido: lavar com água pelo menos 15 minutos. - Ingestão : A ingestão não é considerada como uma via potencial de exposição	
4.2. Sintomas e efeitos mais importantes, tanto agudos como retardados Informações gerais : Em elevadas concentrações pode causar asfixia. Os sintomas podem incluir perda de conhecimento e motricidade. A vítima pode não ter percepção da asfixia. Em baixas concentrações pode ter efeitos narcotizantes. Os sintomas podem ser: vertigens, dor de cabeça, náuseas e perda de coordenação	
4.3. Indicações sobre cuidados médicos urgentes e tratamentos especiais necessários Informações gerais : Nenhum.	
SECÇÃO 5: Medidas de combate a incêndios	
5.1. Meios de extinção - Meios de extinção adequados : Água pulverizada ou neveiro. Pó seco. - Meios de extinção inadequados : Não utilizar água em jacto para extinguir. Dióxido de carbono.	
5.2. Perigos especiais decorrentes da substância ou mistura Riscos específicos : A exposição ao fogo pode provocar rotura e/ou explosão dos recipientes Produtos perigosos da combustão : A combustão incompleta pode formar monóxido de carbono.	
5.3. Recomendações para o pessoal de combate a incêndios Métodos específicos : Coordenar as medidas de extinção com o incêndio circundante. A exposição ao fogo e radiação pode originar a rotura dos recipientes. Arrefecer os recipientes em perigo com jacto de água protegendo-se. Prevenir a entrada de água do incêndio em esgotos e sistemas de drenagem. Se possível eliminar a fuga do produto. Não extinguir uma fuga de gás inflamada a menos que seja absolutamente necessário. Pode-se produzir a reinfamação espontânea e explosiva. Extinguir os outros fogos. Usar água pulverizada para eliminar os fumos se possível. : Em espaços fechados, utilizar o equipamento de respiração autónoma de pressão positiva. Vestuário e equipamento (Aparelho de respiração autónoma) normalizado para bombeiros. Norma EN 137 - aparelhos de respiração autónomos de ar comprimidos de circuito aberto com máscara facial completa. EN 469: Vestuário de protecção para bombeiros. EN 659: Luvas de protecção para bombeiros.	
Equipamento de protecção especial para o combate a incêndios	
SECÇÃO 6: Medidas a tomar em caso de fugas acidentais	
6.1. Precauções individuais, equipamento de protecção e procedimentos de emergência Informações gerais : Tentar eliminar a fuga ou derrame. Considerar o risco de atmosferas explosivas. Evacuar a área. Utilizar equipamento de respiração autónoma de pressão positiva quando entrar na área a não ser que se comprove que a atmosfera é respirável Assegurar adequada ventilação de ar. Eliminar as possíveis fontes de ignição. Impedir a entrada do produto em esgotos, fossas, caves ou qualquer outro lugar onde sua acumulação possa ser perigosa.	
6.2. Precauções a nível ambiental Informações gerais : Tentar eliminar a fuga ou derrame.	
6.3. Métodos e materiais de confinamento e limpeza Informações gerais : Ventile a área.	
6.4. Remissão para outras secções Informações gerais : Ver também as secções 8 e 13.	
SECÇÃO 7: Manuseamento e armazenagem	
7.1. Precauções para um manuseamento seguro	



FICHA DE SEGURANÇA DE PRODUTO

Página: 3 / 6

Versão: 2

Data de Emissão: 13/04/2011

Data de Revisão: 13/11/2013

Número de FSP:

016

Buteno trans-

Uso seguro do produto

Só pessoas experientes e devidamente treinadas devem manusear gases comprimidos sob pressão.
A substância deve ser manipulada de acordo com as regras de boas práticas de higiene industrial e procedimentos de segurança.
Utilizar somente equipamentos com especificação apropriada a este produto e à sua pressão e temperatura de fornecimento. Contactar o seu fornecedor de gás em caso de dúvidas.
Evitar acumulação de cargas electrostáticas.
Purgar o ar da instalação antes de introduzir o gás.
Manter ao abrigo de toda a fonte de inflamação (incluindo cargas electrostáticas).
Não fumar durante o manuseamento do produto.
Avaliar o risco de atmosfera potencialmente explosiva e a necessidade de equipamento à prova de explosão.
Considerar o uso de ferramentas anti chispas.

Manuseamento seguro dos recipientes de gás

Verifique que o conjunto do sistema de gás foi, ou é regularmente, verificado, antes de usar, no que respeita a fugas.
Considerar sistemas de alívio de pressão nas instalações de gás.
Seguir as instruções do fornecedor para o manuseamento do recipiente.
Impedir a entrada de água no recipiente.
Não permitir o retorno do produto para o recipiente.
Proteger as garrafas de danos materiais, não arrastar, não rodar, deslizar ou deixar cair.
Usar sempre um equipamento próprio para o transporte/ movimento (mecânico, manual, etc) das garrafas, mesmo em curtas distâncias.
Manter o capacete de protecção da válvula, até que o recipiente esteja fixo contra uma parede, bancada ou numa plataforma, e pronto para uso.
Se o utilizador detecta qualquer problema com uma válvula de uma garrafa em utilização, interrompa a utilização e contacte o fornecedor.
Nunca tente reparar ou modificar as válvulas dos recipientes ou dos dispositivos de segurança.
Válvulas danificadas devem ser imediatamente comunicadas ao fornecedor.
Mantenha os acessórios da válvula limpos, livres de contaminantes, especialmente óleo e água.
Recolha os tampões da válvula de saída ou do recipiente, sempre que este é desligado.
Feche sempre a válvula do recipiente após cada utilização e quando vazio, mesmo que conectado ao equipamento.
Nunca tente trasvasar gases de um recipiente para outro.
Nunca utilize chama directa ou qualquer equipamento eléctrico de aquecimento para elevar a pressão do recipiente.
Não remover rótulos de identificação do conteúdo das garrafas, dado pelo fornecedor.

7.2. Condições de armazenagem segura, incluindo eventuais incompatibilidades

Informações gerais

Separar em armazém os gases oxidantes de outros produtos oxidantes.
Colocar o recipiente em local bem ventilado, a temperaturas inferiores a 50°C.
Respeite todos os regulamentos e normas locais exigidas para a armazenagem dos recipientes.
Os recipientes devem ser armazenados na posição vertical e devidamente seguros para evitar a sua queda.
Os recipientes armazenados devem ser verificados periodicamente, no que respeita ao seu estado geral e possíveis fugas.
As protecções das válvulas dos recipientes devem estar sempre colocadas.
Armazenar os recipientes em local livre de risco de incêndios e longe de fontes de calor e de ignição.
Todos os equipamentos eléctricos da área de armazenagem devem ser compatíveis com o risco de uma atmosfera potencialmente explosiva.
Os recipientes não devem ser armazenados em condições que favoreçam a corrosão.
Manter afastado de matérias combustíveis.

7.3. Utilizações finais específicas

Informações gerais

Nenhum.

SECÇÃO 8: Controlo da exposição/protecção individual

8.1. Parâmetros de controlo

8.2. Controlo da exposição

Controlos técnicos adequados

Assegure-se que a exposição está abaixo dos limites de exposição ocupacional.
Detectores de gás devem ser usados sempre que possam ser libertados gases ou vapores inflamáveis.
Considerar as autorizações de trabalho por exemplo para trabalhos de manutenção.
Os sistemas sujeitos a pressão devem ser regularmente verificados para detectar eventuais fugas.
Garantir ventilação adequada.
Esta substância não é classificada como tendo riscos para a saúde humana ou com efeitos no ambiente, não é PBT ou vPvB, pelo que não necessita de uma avaliação de exposição ou caracterização dos riscos. Para tarefas que requeiram a intervenção de operadores, a substância deve ser manuseada de acordo com as regras de boas práticas de higiene industrial e procedimentos de segurança.

Equipamento de protecção individual

Realizar e documentar a avaliação de riscos em cada área de trabalho para avaliar os riscos relacionados com o uso do produto e para seleccionar o PPE correspondente ao risco mais relevante. As seguintes recomendações devem ser tidas em consideração.
Os equipamentos de protecção EPI devem ser seleccionados de acordo com as normas EN/ ISO.

• Protecção dos olhos/ face

Usar óculos de segurança com protecção lateral para fazer a trasfega ou quando se demontam as ligações.
Usar óculos de segurança com protecção lateral.

• Protecção da pele

Norma EN 166 - Protecção pessoal dos olhos.

	Página: 4 / 6
	Versão: 2
	Data de Emissão: 13/04/2011
	Data de Revisão: 13/11/2013
	Número de FSP: 016

FICHA DE SEGURANÇA DE PRODUTO

Buteno trans-

- Protecção as mãos	: Usar luvas de trabalho durante o manuseamento de recipientes. Norma EN 388 - Luvas de protecção contra riscos mecânicos. Usar luvas de protecção com resistência química. Norma EN 374 - Luvas de protecção química. O tempo de penetração das luvas seleccionadas tem de ser superior ao período de uso esperado. Consultar a informação do fabricante das luvas em relação à aplicação do material e espessura. Borracha de neopreno (HNBR) /
- Outros	: Considerar o uso de vestuário de segurança ignífugo e anti-estático Usar sapatos de segurança durante manuseamento de recipientes. Norma EN ISO 20345 - Equipamento de protecção pessoal - Sapatos de segurança. Norma EN ISO 14116 - Materiais de limitação de propagação de chama. Norma EN ISO 1149-5 - vestuário de protecção: propriedades electrostáticas.
• Protecção respiratória	: Filtros de gás podem ser usados se as condições envolventes, ex: tipo e concentração de contaminante(s) e a duração da utilização são conhecidas. Recomendado: filtro AX (castanho). Consultar o fornecedor do sistema de respiração para a selecção do equipamento mais adequado. Norma EN 14387 - filtro(s) de gás, filtro(s) combinados e máscaras faciais completas - EN 136. Filtros de gás não protegem contra a deficiência de Oxigénio.
• Perigos térmicos	: Não necessária.
Controlo da exposição ambiental	: Ter em consideração a regulamentação local relativa a emissões para a atmosfera. Ver a secção 13 para métodos específicos de tratamento de efluentes gasosos

SECÇÃO 9: Propriedades físicas e químicas

9.1. Informações sobre propriedades físicas e químicas de base	
Aspecto	: Gás.
Estado físico a 20°C / 101.3kPa	: Gás.
Cor	: Incolor.
Cheiro	: Adocicado. Difícil detectável pelo cheiro em baixas concentrações.
Limiar olfativo	: O limiar de detecção do odor é subjectivo e inadequado para alarme em caso de sobreexposição
pH	: Não aplicável.
Peso molecular [g/mol]	: 56
Ponto de fusão [°C]	: -105
Ponto de ebulição [°C]	: 0.9
Temperatura crítica [°C]	: 155
Ponto de inflamação [°C]	: Não aplicável a gases ou misturas de gases
Taxa de evaporação (éter=1)	: Não aplicável a gases ou misturas de gases
Gama de inflamabilidade	: 1.6 - 10
Pressão de vapor [20°C]	: 2 bar
Densidade relativa, gás (ar=1)	: 2
Densidade relativa, líquido (água=1)	: 0.63
Solubilidade na água [mg/l]	: Desconhecida.
Coefficiente de partição n-octanol/água [log Kow]	: 2.32
Temperatura de auto-inflamação [°C]	: 324
Viscosidade a 20°C [mPa.s]	: Não aplicável.
Propriedades explosivas	: Não aplicável.
Propriedades combustíveis	: Nenhum.
9.2. Outras informações	
Outros dados	: Gás ou vapor mais pesado que o ar. Pode acumular-se em espaços confinados, em especial ao nível ou abaixo do solo.

SECÇÃO 10: Estabilidade e reactividade

10.1. Reactividade	
Informações gerais	: Nenhum perigo de reactividade diferente dos descritos nas sub-secções abaixo
10.2. Estabilidade química	
Informações gerais	: Estável em condições normais
10.3. Possibilidade de reacções perigosas	
Informações gerais	: Pode reagir violentamente com oxidantes Pode formar uma mistura explosiva com o ar
10.4. Condições a evitar	
Informações gerais	: Manter afastado do calor/faixa/chama aberta/superfícies quentes. – Não fumar.
10.5. Materiais incompatíveis	
Informações gerais	: Ar, Oxidante. Para informações adicionais sobre a sua compatibilidade consulte a norma ISO 11114
10.6. Produtos de decomposição perigosos	
Informações gerais	: Não existe perigo de decomposição em condições normais de armazenagem e utilização

SECÇÃO 11: Informação toxicológica

11.1. Informações sobre os efeitos toxicológicos	
---	--

FICHA DE SEGURANÇA DE PRODUTO

Buteno trans-

Toxicidade aguda	: Efeitos toxicológicos desconhecidos para este produto.
Corrosão/irritação cutânea	: Não são conhecidos efeitos deste produto
Lesões oculares graves/irritação ocular	: Não são conhecidos efeitos deste produto
Sensibilização respiratória ou cutânea	: Não são conhecidos efeitos deste produto
Carcinogenicidade	: Não são conhecidos efeitos deste produto
Mutagenicidade	: Não são conhecidos efeitos deste produto
Toxicidade reprodutiva	: Não são conhecidos efeitos deste produto
Toxicidade para órgãos-alvo específicos (STOT) - exposição única	: Não são conhecidos efeitos deste produto
Toxicidade para órgãos-alvo específicos (STOT) - exposição repetida	: Não são conhecidos efeitos deste produto
Perigo de aspiração	: Não aplicável a gases ou misturas de gases


SECÇÃO 12: Informação ecológica



12.1. Toxicidade	
Informações gerais	: Não existem dados disponíveis.
12.2. Persistência e degradabilidade	
Informações gerais	: Não existem dados disponíveis.
12.3. Potencial de bioacumulação	
Informações gerais	: Não é susceptível de bioacumulação devido aos baixos valores de log Kow (log Kow < 4). Refere-se à secção 9.
12.4. Mobilidade no solo	
Informações gerais	: É difícil o produto provocar poluição do solo ou da água, devido à sua alta volatilidade o
12.5. Resultados da avaliação PBT e mPmB	
Informações gerais	: Não classificado como PBT ou vPvB
12.6. Outros efeitos adversos	
Informações gerais	: Nenhum.
Efeito na camada de ozono	: Nenhum.
Efeito sobre o aquecimento global	: Não são conhecidos efeitos deste produto

SECÇÃO 13: Considerações relativas à eliminação

13.1. Métodos de tratamento de resíduos	
Informações gerais	: Consulte o código de práticas da EIGA (Doc30/10 "Eliminação de Gases", disponível para download em http://www.eiga.org) para mais informações sobre os métodos adequados de eliminação Não descarregar em locais onde haja o perigo potencial de formar uma mistura explosiva com o ar. O gás descarregado deve ser queimado em queimador apropriado, equipado com dispositivo anti-retorno de chama. Não descarregar em locais onde sua acumulação possa ser perigosa. Assegurar que os níveis de emissões estabelecidos pela regulamentação local não são excedidos
Lista de resíduos perigosos	: 16 05 04: Gases em recipientes pressurizados (incluindo halons) contendo substâncias perigosas.
13.2. Informações complementares	
Informações gerais	: Nenhum.

SECÇÃO 14: Informações relativas ao transporte

14.1. Número ONU	
Número ONU	: 1012
14.2. Designação oficial de transporte da ONU	
Designação oficial	: BUTILENOS
14.3. Classes de perigo para efeitos de transporte	
Classes de perigo para efeitos de transporte	:  2.1 : Gases inflamáveis
14.4. Grupo de embalagem	
Código de classificação	: 2 F
14.5. Riscos ambientais	
Perigos para o ambiente	: Nenhum.
IMDG-Marine pollutant	: No
14.6 Precauções especiais para o utilizador	

		Página: 6 / 6
		Versão: 2
		Data de Emissão: 13/04/2011
		Data de Revisão: 13/11/2013
		Número de FSP:
FICHA DE SEGURANÇA DE PRODUTO		016
Buteno trans-		
Informações gerais	: Evitar o transporte em veículos onde o espaço de carga não está separado da cabine de condução. Assegurar que o condutor do veículo conhece os perigos potenciais da carga bem como as medidas a tomar em caso de acidente ou emergência. Antes de transportar os recipientes : - Garantir ventilação adequada. - Verificar que os recipientes estão bem fixados. - Comprovar que a válvula está fechada e que não tem fugas. - Comprovar que o tampão de saída da válvula (quando existente) está correctamente instalado. - Comprovar que o dispositivo de protecção da válvula (quando existente) está correctamente instalado.	
14.7. Transporte a granel de acordo com o Anexo II do acordo MARPOL 73/78 e de acordo com o código IBC Informações gerais : Não aplicável.		
SECÇÃO 15: Informação sobre regulamentação		
15.1. Regulamentação/legislação específica para a substância ou mistura em matéria de saúde, segurança e ambiente Legislação EU : Limitações : Nenhum. Regulamentação SEVESO : Enumerados 96/82/EC : Legislação Nacional : Informações gerais : Assegurar que todas as regulamentações nacionais ou locais são respeitadas. 15.2. Avaliação da segurança química Informações gerais : É necessário realizar uma avaliação de risco químico Ver a secção 8.2.		
SECÇÃO 16: Outras informações		
Alterações : Ficha de Dados de Segurança revista de acordo com a regulamentação da Comissão (EU) nº453/2010 Recomendações à formação profissional : Assegurar que os operadores compreendem bem os riscos da inflamabilidade. Os riscos de asfixia são frequentemente subestimados e devem ser realizados durante a formação dos operadores.		
Rotulagem CE 67/548 ou CE 1999/45 : • Símbolo(s) : <div style="display: flex; align-items: center;">  <div style="margin-left: 10px;"> F+ : Extremamente inflamável R12 : Extremamente inflamável. S9 : Manter o recipiente num local bem ventilado. S16 : Manter afastado de qualquer chama ou fonte de ignição - Não fumar. S33 : Evitar acumulação de cargas electrostáticas. R12 : Extremamente inflamável. </div> </div>		
• Frases R • Frases S		
Lista do texto completo das frases R na secção 3. Fonte de informação : A presente Ficha de Dados de Segurança foi estabelecida de acordo com as Directivas Europeias em vigor e é aplicável a todos os países que traduziram as Directivas nas suas leis nacionais.		
Notas : Note 1: Enumerados nos Anexos IV/ V do REACH, isentos de registo Note 2: Prazo de registo não expirou Note 3: Registo não obrigatório. Substância produzida ou importada < 1ton/ano		
Outras advertências : Antes de utilizar este produto para experiências ou novos processos, examinar atentamente a compatibilidade e segurança dos materiais utilizados. As informações dadas neste documento são consideradas exactas até ao momento da sua impressão. Embora tenham sido dispensados todos os cuidados na sua elaboração, nenhuma responsabilidade será aceite em caso de danos ou acidentes resultantes da sua utilização.		
Responsabilidades : Estas instruções foram elaboradas pela Praxair com base nas informações disponíveis na data das mesmas e dizem respeito às aplicações mais habituais, sem qualquer garantia de que o seu conteúdo é suficiente para todos os casos e situações. Não se aceita qualquer responsabilidade pelas lesões ou danos resultantes da sua utilização. A sua observância não exclui o cumprimento permanente da norma vigente.		
Descrição das modificações : Adaptação às normas vigentes.		

Fim do documento

8 Referências

- [1] A. Corma and A. Martinez, *Chemistry, Catalysts, and Processes for Isoparaffin-Olefin Alkylation: Actual Situation and Future Trends*, Cat. Rev. Sci. Eng. 35, pp. 483 - 570, 1993.
- [2] R. A. Meyers, *Handbook of Petroleum Refining Processes*, 3rd ed., McGraw-Hill, 2004.
- [3] *Directiva nº 96/62/CE do Conselho de 27 de Setembro de 1996 relativa à avaliação e gestão da qualidade do ar ambiente*, J. O. d. C. Europeias Nº L 296/55, 1996.
- [4] <http://www.bp.com/> (acedido a 10-05-2013)
- [5] M. Sahdev, *Green Gasoline*, <http://www.cheresources.com/greengas.shtml> (acedido a 04-04-2011)
- [6] *Decreto-Lei n.º142/2010 de 31 de Dezembro*, M. d. E. e. d. I. Diário da República n.º 253/2010 - 1.ª Série. Lisboa
- [7] S. I. Hommeltoft, *Isobutane alkylation: Recent developments and future perspectives*, Appl. Catal. A. Gen 221, pp. 421-428, 2001.
- [8] A. Lavrenov, E. Bogdanets, and V. Duplyakin, *Solid acid alkylation of isobutane by butenes: the path from the ascertainment of the reasons for fast deactivation to the technological execution of the process*, Catalysis in Industry 1, pp. 50-60, 2009.
- [9] M. Mukherjee and J. Nehlsen, *Revamp of HF alkylation unit employs solid-acid catalyst*, Oil & Gas Journal 107, pp. 46-53, 2009.
- [10] Y. Traa and J. Weitkamp, "Alkylation of Isobutane with Light Alkenes on Solid Catalysts", in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, and J. Weitkamp, Eds., 2nd ed, Wiley-VCH, 2008, pp. 2830 - 2854.

- [11] A. Feller, J. A. Lercher, C. G. Bruce, and K. Helmut, "Chemistry and Technology of Isobutane/Alkene Alkylation Catalyzed by Liquid and Solid Acids", in *Advances in Catalysis*. vol. 48, ed, Academic Press, 2004, pp. 229-295.
- [12] A. Corma, A. Martinez, and C. Martinez, *Isobutane/2-butene alkylation on MCM-22 catalyst. Influence of zeolite structure and acidity on activity and selectivity*, Catal. Lett. 28, pp. 187-201, 1994.
- [13] A. Corma, A. Martínez, and C. Martínez, *Isobutane/2-butene alkylation on ultrastable Y zeolites: Influence of zeolite unit cell size*, J. Catal. 146, pp. 185-192, 1994.
- [14] F. Cardona, N. S. Gnep, M. Guisnet, G. Szabo, and P. Nascimento, *Reactions involved in the alkylation of isobutane with 2-butene and with propene on a USHY zeolite*, Appl. Catal. A. Gen 128, pp. 243-257, 1995.
- [15] A. Corma, A. Martínez, P. A. Arroyo, J. L. F. Monteiro, and E. F. Sousa-Aguiar, *Isobutane/2-butene alkylation on zeolite beta: Influence of post-synthesis treatments*, Appl. Catal. A. Gen 142, pp. 139-150, 1996.
- [16] A. Corma, A. Martinez, and C. Martinez, *The role of extraframework aluminum species in USY catalysts during isobutane/2-butene alkylation*, Appl. Catal. A. Gen 134, pp. 169-182, 1996.
- [17] C. A. Querini and E. Roa, *Deactivation of solid acid catalysts during isobutane alkylation with C₄ olefins*, Appl. Catal. A. Gen 163, pp. 199-215, 1997.
- [18] R. J. Taylor and D. E. Sherwood, *Effects of process parameters on isobutane/2-butene alkylation using a solid acid catalyst*, Appl. Catal. A. Gen 155, pp. 195-215, 1997.
- [19] C. A. Querini, *Isobutane/butene alkylation: regeneration of solid acid catalysts*, Catal. Today 62, pp. 135-143, 2000.

- [20] Y. Zhuang and F. T. T. Ng, *Isobutane/1-butene alkylation on LaNaY catalysts modified by alkali and alkaline-earth cations*, Appl. Catal. A. Gen 190, pp. 137-147, 2000.
- [21] K. Yoo, E. C. Burckle, and P. G. Smirniotis, *Isobutane/2-Butene Alkylation Using Large-Pore Zeolites: Influence of Pore Structure on Activity and Selectivity*, J. Catal. 211, pp. 6-18, 2002.
- [22] K. Yoo and P. G. Smirniotis, *The influence of Si/Al ratios of synthesized beta zeolites for the alkylation of isobutane with 2-butene*, Appl. Catal. A. Gen 227, pp. 171-179, 2002.
- [23] A. Platon and W. J. Thomson, *Solid acid characteristics and isobutane/butene alkylation*, Appl. Catal. A. Gen 282, pp. 93-100, 2005.
- [24] C. Sievers, I. Zuazo, A. Guzman, R. Olindo, H. Syska, and J. A. Lercher, *Stages of aging and deactivation of zeolite LaX in isobutane/2-butene alkylation*, J. Catal. 246, pp. 315-324, 2007.
- [25] A. L. M. Salinas, G. Sapaly, Y. B. Taarit, J. C. Vedrine, and N. Essayem, *Continuous supercritical $iC_4/C_4^=$ alkylation over H-Beta and H-USY: Influence of the zeolite structure*, Appl. Catal. A. Gen 336, pp. 61-71, 2008.
- [26] C. Sievers, J. S. Liebert, M. M. Stratmann, R. Olindo, and J. A. Lercher, *Comparison of zeolites LaX and LaY as catalysts for isobutane/2-butene alkylation*, Appl. Catal. A. Gen 336, pp. 89-100, 2008.
- [27] B. O. D. Costa and C. A. Querini, *Isobutane alkylation with solid catalysts based on beta zeolite*, Appl. Catal. A. Gen 385, pp. 144-152, 2010.
- [28] B. O. Dalla Costa and C. A. Querini, *Isobutane alkylation with butenes in gas phase*, Chem. Eng. J. 162, pp. 829-835, 2010.
- [29] A. Corma, A. Martínez, and C. Martínez, *Acidic Cs^+ , NH_4^+ , and K^+ Salts of 12-Tungstophosphoric Acid as Solid Catalysts for Isobutane/2-butene Alkylation*, J. Catal. 164, pp. 422-432, 1996.

- [30] T. Blasco, A. Corma, A. Martínez, and P. Martínez-Escolano, *Supported heteropolyacid (HPW) catalysts for the continuous alkylation of isobutane with 2-butene: The benefit of using MCM-41 with larger pore diameters*, J. Catal. 177, pp. 306-313, 1998.
- [31] G. Baronetti, H. Thomas, and C. A. Querini, *Wells-Dawson heteropolyacid supported on silica: isobutane alkylation with C₄ olefins*, Appl. Catal. A. Gen 217, pp. 131-141, 2001.
- [32] M. J. Janik, R. J. Davis, and M. Neurock, *A density functional theory study of the alkylation of isobutane with butene over phosphotungstic acid*, J. Catal. 244, pp. 65-77, 2006.
- [33] A. Corma, A. Martínez, and C. Martínez, *The effect of sulfation conditions and activation temperature of sulfate-doped ZrO₂, TiO₂ and SnO₂ catalysts during isobutane/2-butene alkylation*, Appl. Catal. A. Gen 144, pp. 249-268, 1996.
- [34] K. Satoh, H. Matsushashi, and K. Arata, *Alkylation to form trimethylpentanes from isobutane and 1-butene catalyzed by solid superacids of sulfated metal oxides*, Appl. Catal. A. Gen 189, pp. 35-43, 1999.
- [35] M. A. Harmer, W. E. Farneth, and Q. Sun, *High surface area nafion resin/silica nanocomposites: A new class of solid acid catalyst*, J. Am. Chem. Soc. 118, pp. 7708-7715, 1996.
- [36] P. Botella, A. Corma, and J. M. López-Nieto, *The Influence of Textural and Compositional Characteristics of Nafion/Silica Composites on Isobutane/2-Butene Alkylation*, J. Catal. 185, pp. 371-377, 1999.
- [37] W. Shen, Y. Gu, H. Xu, D. Dubé, and S. Kaliaguine, *Alkylation of isobutane/1-butene on methyl-modified Nafion/SBA-15 materials*, Appl. Catal. A. Gen 377, pp. 1-8, 2010.

- [38] W. Shen, Y. Gu, H. Xu, D. Dubé, and S. Kaliaguine, *Corrigendum to "Alkylation of isobutane/1-butene on methyl-modified Nafion/SBA-15 materials" [Appl. Catal. A: Gen. 377 (2010) 1–8]*, Appl. Catal. A: Gen 383, p. 221, 2010.
- [39] F. A. Diaz-Mendoza, L. Pernet-Bolaño, and N. Cardona-Martínez, *Effect of catalyst deactivation on the acid properties of zeolites used for isobutane/butene alkylation*, Thermochim. Acta 312, pp. 47-61, 1998.
- [40] A. Feller, J.-O. Barth, A. Guzman, I. Zuazo, and J. A. Lercher, *Deactivation pathways in zeolite-catalyzed isobutane/butene alkylation*, J. Catal. 220, pp. 192-206, 2003.
- [41] J. L. Figueiredo and M. F. R. Pereira, *The role of surface chemistry in catalysis with carbons*, Catal. Today 150, pp. 2-7, 2010.
- [42] H. Pines, A. V. Grosse, and V. N. Ipatieff, *Alkylation of Paraffins at Low Temperatures in the Presence of Aluminum Chloride*, J. Am. Chem. Soc. 64, pp. 33-36, 1942.
- [43] L. F. Albright, *Present and Future Alkylation Processes in Refineries*, Ind. Eng. Chem. Res. 48, pp. 1409-1413, 2009.
- [44] E. Furimsky, *Spent refinery catalysts: Environment, safety and utilization*, Catal. Today 30, pp. 223-286, 1996.
- [45] L. F. Albright, B. Doshi, A. Ferman Martin, and A. D. A. Ewo, "Two-Step Alkylation of Isobutane with C₄ Olefins: Reactions of C₄ Olefins with Sulfuric Acid", in *Industrial and Laboratory Alkylations*. vol. 55, ed, American Chemical Society, 1977, pp. 96-108.
- [46] P. D. Bartlett, F. E. Condon, and A. Schneider, *Exchanges of Halogen and Hydrogen between Organic Halides and Isoparaffins in the Presence of Aluminum Halides*, J. Am. Chem. Soc. 66, pp. 1531-1539, 1944.

- [47] S. F. Birch and A. E. Dunstan, *Some problems associated with olefine-isoparaffin addition reactions*, Transactions of the Faraday Society 35, pp. 1013-1020, 1939.
- [48] L. Schmerling, *The mechanism of the alkylation of paraffins with olefins in the presence of aluminum chloride*, J. Am. Chem. Soc. 66, pp. 1422-1423, 1944.
- [49] L. Schmerling, *The Mechanism of the Alkylation of Paraffins. II. Alkylation of Isobutane with Propene, 1-Butene and 2-Butene*, J. Am. Chem. Soc. 68, pp. 275-281, 1946.
- [50] L. Schmerling, *Reactions of Hydrocarbons*, Industrial & Engineering Chemistry 45, pp. 1447-1455, 1953.
- [51] <http://www.organic-chemistry.org/namedreactions/markovnikovs-rule.shtml>
(acedido a 08-04-2011)
- [52] R. J. Gorte and D. White, *Interactions of chemical species with acid sites in zeolites*, Top. Catal. 4, pp. 57-69, 1997.
- [53] V. B. Kazansky, *Adsorbed carbocations as transition states in heterogeneous acid catalyzed transformations of hydrocarbons*, Catal. Today 51, pp. 419-434, 1999.
- [54] A. M. Rigby, G. J. Kramer, and R. A. van Santen, *Mechanisms of Hydrocarbon Conversion in Zeolites: A Quantum Mechanical Study*, J. Catal. 170, pp. 1-10, 1997.
- [55] J. F. Haw, B. R. Richardson, I. S. Oshiro, N. D. Lazo, and J. A. Speed, *Reactions of propene on zeolite HY catalyst studied by in situ variable temperature solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy*, J. Am. Chem. Soc. 111, pp. 2052-2058, 1989.
- [56] E. Derouane, H. He, S. Derouane-Abd Hamid, and I. Ivanova, *In situ MAS NMR investigations of molecular sieves and zeolite-catalyzed reactions*, Catal. Lett. 58, pp. 1-19, 1999.

- [57] F. W. Kirsch, J. D. Potts, and D. S. Barmby, *Isoparaffin-olefin alkylations with crystalline aluminosilicates: I. Early studies - C₄-olefins*, J. Catal. 27, pp. 142-150, 1972.
- [58] G. R. Walker, *Alkylation of 1-butene with isobutane using EMT and Y zeolites*, PhD in Chemical Engineering, PhD Thesis, University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada, 2000.
- [59] G. S. Nivarthi, Y. He, K. Seshan, and J. A. Lercher, *Elementary Mechanistic Steps and the Influence of Process Variables in Isobutane Alkylation over H-BEA*, J. Catal. 176, pp. 192-203, 1998.
- [60] L. F. Albright and K. E. Kranz, *Alkylation of isobutane with pentenes using sulfuric acid as a catalyst: chemistry and reaction mechanisms*, Ind. Eng. Chem. Res. 31, pp. 475-481, 1992.
- [61] K. W. Li, R. E. Eckert, and L. F. Albright, *Alkylation of Isobutane with Light Olefins Using Sulfuric Acid. Operating Variables Affecting Both Chemical and Physical Phenomena*, Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. 9, pp. 441-446, 1970.
- [62] T. Hutson and E. Hays G, "Reaction Mechanisms for Hydrofluoric Acid Alkylation", in *Industrial and Laboratory Alkylations*. vol. 55, ed, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1977, pp. 27-56.
- [63] N. C. Deno, H. J. Peterson, and G. S. Saines, *The Hydride-Transfer Reaction*, Chem. Rev. 60, pp. 7-14, 1960.
- [64] B. W. Wojciechowski and A. Corma, *Catalytic Cracking: Catalysts, Chemistry, and Kinetics*, Marcel Dekker, New York, 1986.
- [65] M. F. Simpson, J. Wei, and S. Sundaresan, *Kinetic Analysis of Isobutane/Butene Alkylation over Ultrastable H-Y Zeolite*, Ind. Eng. Chem. Res. 35, pp. 3861-3873, 1996.

- [66] M. Simpson, J. Wei, and S. Sundaresan, "Kinetics of Zeolitic Solid Acid-Catalyzed Alkylation of Isobutane with 2-Butene", in *Green Chem.* vol. 626, ed, American Chemical Society, 1996, pp. 105-115.
- [67] L. F. Albright, M. A. Spalding, J. Faunce, and R. E. Eckert, *Alkylation of isobutane with C₄ olefins. 3. Two-step process using sulfuric acid as catalyst*, Ind. Eng. Chem. Res. 27, pp. 391-397, 1988.
- [68] S. I. Hommeltoft, O. Ekelund, and J. Zavilla, *Role of Ester Intermediates in Isobutane Alkylation and Its Consequence for the Choice of Catalyst System*, Ind. Eng. Chem. Res. 36, pp. 3491-3497, 1997.
- [69] A. Tyas and P. Pryor, *STRATCO® Alkylation Technology*, DuPont STRATCO® http://www2.dupont.com/Sustainable_Solutions/en_US/assets/downloads/stratco/STRATCO_AlkylationTechnology.pdf (accedido a 19-04-2011)
- [70] L. F. Albright and R. E. Eckert, *Formation and Separation of Sulfuric Acid/n-Heptane Dispersions: Applications to Alkylation*, Ind. Eng. Chem. Res. 40, pp. 4032-4039, 2001.
- [71] J.-P. Wauquier, *Petroleum Refining (Vol. 1) - Crude Oil, Petroleum Products, Process Flowsheets* vol. 1, Éditions Technip, 1995.
- [72] D. C. Graves, "STRATCO Effluent Refrigerated H₂SO₄ Alkylation Process", in *Handbook of Petroleum Refining Processes*, R. A. Meyers, Ed., 3rd ed, McGraw-Hill, 2004, pp. 11-24.
- [73] C. Hassler, J. LeDou, B. Racen, and K. Wong, *Introduction to sulfuric acid alkylation unit process design*, DuPont™ STRATCO® Clean Fuel Technologies, 2007, http://www2.dupont.com/Clean_Technologies/en_US/assets/downloads/Introduction%20to%20Sulfuric%20Acid%20Alkylation%20Unit%20Process%20Design_feb_2008.pdf (accedido a 19-04-2011)

- [74] C. S. Hsu and P. R. Robinson, *Practical Advances in Petroleum Processing - Volume 1*, Springer, 2006.
- [75] K. A. Detrick, J. F. Himes, and J. M. M. F. M. Nowak, "UOP HF Alkylation Technology", in *Handbook of Petroleum Refining Processes*, R. A. Meyers, Ed., 3rd ed, McGraw-Hill, 2004, pp. 33-55.
- [76] http://www2.dupont.com/Sustainable_Solutions/en_US/assets/downloads/st_rato/H2SO4_vs._HF.pdf (acedido a 27-04-2011)
- [77] J. H. Gary and G. E. Handwark, "Alkylation and Polymerization", in *Petroleum Refining: Technology and Economics*, 4th ed, Marcel Dekker, 2001, pp. 215-242.
- [78] M. E. Chimienti, L. R. Pizzio, C. V. Cáceres, and M. N. Blanco, *Tungstophosphoric and tungstosilicic acids on carbon as acidic catalysts*, Appl. Catal. A. Gen 208, pp. 7-19, 2001.
- [79] G. Ondrey, *Commercial debut of the AlkyClean solid-acid alkylation process*, 2013, http://www.che.com/only_on_che/latest_news/Commercial-debut-of-the-AlkyClean-solid-acid-alkylation-process_10511.html (acedido a 21-11-2013)
- [80] M. Y. Smirnova, A. V. Toktarev, A. B. Ayupov, and G. V. Echevsky, *Sulfated alumina and zirconia in isobutane/butene alkylation and n-pentane isomerization: Catalysis, acidity, and surface sulfate species*, Catal. Today 152, pp. 17-23, 2010.
- [81] X. Xiao, J. W. Tierney, and I. Wender, *Alkylation of isobutane with 2-butene over anion-modified zirconium oxide catalysts*, Appl. Catal. A. Gen 183, pp. 209-219, 1999.

- [82] W. Shen, D. Dubé, and S. Kaliaguine, *Alkylation of isobutane/1-butene over periodic mesoporous organosilica functionalized with perfluoroalkylsulfonic acid group*, Catal. Commun. 10, pp. 291-294, 2008.
- [83] M. Y. Smirnova, G. A. Urguntsev, A. B. Ayupov, A. A. Vedyagin, and G. V. Echevsky, *Isobutane/butene alkylation on sulfated alumina: Influence of sulfation condition on textural, structural and catalytic properties*, Appl. Catal. A. Gen 344, pp. 107-113, 2008.
- [84] C. Roeseler, "UOP Alkylene™ Process for Motor Fuel Alkylation", in *Handbook of Petroleum Refining Processes*, R. A. Meyers, Ed., 3rd ed, McGraw-Hill, 2004, pp. 25-31.
- [85] D. J. Shields and P. A. Sechrist, "Solid Catalyst Alkylation Process with Regeneration Section and Hydrogen Fractionation Zone", US 6392114 Patent US 6392114, 2002.
- [86] J. Thomas K. McBride, M. L. Bricker, and K. Z. Steigleder, "Alkylation Catalyst with Non-Uniform Metal Dispersion", US 5883039, 1999.
- [87] *Development of a solid acid catalyst alkylation process*, Albemarle, <http://crelonweb.eec.wustl.edu/files/CRELMEETINGS/2006/AlkyClean.pdf> (acedido a 26-11-2013)
- [88] E. H. v. Broekhoven, *AlkyClean® A New Solid Acid Catalyst Isobutane Alkylation Technology*, Albemarle, 2005, <http://afdelingen.kiviniria.net/media-afdelingen/DOM100000170/Archief-2005/AlkyClean.pdf> (acedido a 26-11-2013)
- [89] E. H. V. Broekhoven, F. R. M. Cabre, G. Klaver, and M. Vonhof, "Process for Alkylating Hydrocarbons", US 5986158 Patent US 5986158, 1999.
- [90] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, *et al.*, *A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates*, J. Am. Chem. Soc. 114, pp. 10834-10843, 1992.

- [91] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, *Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism*, Nature 359, pp. 710-712, 1992.
- [92] F. Kleitz, "Ordered Mesoporous Materials", in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, and J. Weitkamp, Eds., 2nd ed, Wiley-VCH, 2008, pp. 178-219.
- [93] I. Díaz, F. Mohino, J. Pérez-Pariente, and E. Sastre, *Synthesis, characterization and catalytic activity of MCM-41-type mesoporous silicas functionalized with sulfonic acid*, Appl. Catal. A. Gen 205, pp. 19-30, 2001.
- [94] D. Das, J.-F. Lee, and S. Cheng, *Selective synthesis of Bisphenol-A over mesoporous MCM silica catalysts functionalized with sulfonic acid groups*, J. Catal. 223, pp. 152-160, 2004.
- [95] L. M. Yang, Y. J. Wang, G. S. Luo, and Y. Y. Dai, *Functionalization of SBA-15 mesoporous silica with thiol or sulfonic acid groups under the crystallization conditions*, Microporous Mesoporous Mater. 84, pp. 275-282, 2005.
- [96] B. Rác, Á. Molnár, P. Forgo, M. Mohai, and I. Bertóti, *A comparative study of solid sulfonic acid catalysts based on various ordered mesoporous silica materials*, J. Mol. Catal. A: Chem. 244, pp. 46-57, 2006.
- [97] R. van Grieken, J. A. Melero, and G. Morales, *Etherification of benzyl alcohols with 1-hexanol over organosulfonic acid mesostructured materials*, J. Mol. Catal. A: Chem. 256, pp. 29-36, 2006.
- [98] G. H. Mahdavinia and H. Sepehrian, *MCM-41 anchored sulfonic acid (MCM-41-R-SO₃H): A mild, reusable and highly efficient heterogeneous catalyst for the Biginelli reaction*, Chin. Chem. Lett. 19, pp. 1435-1439, 2008.
- [99] P. F. Siril, N. R. Shiju, D. R. Brown, and K. Wilson, *Optimising catalytic properties of supported sulfonic acid catalysts*, Appl. Catal. A. Gen 364, pp. 95-100, 2009.

- [100] M. Grün, K. K. Unger, A. Matsumoto, and K. Tsutsumi, *Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology*, Microporous Mesoporous Mater. 27, pp. 207-216, 1999.
- [101] J. E. Castanheiro, A. M. Ramos, I. Fonseca, and J. Vital, *The acid-catalysed reaction of α -pinene over molybdophosphoric acid immobilised in dense polymeric membranes*, Catal. Today 82, pp. 187-193, 2003.
- [102] J.-W. Rhim, H. B. Park, C.-S. Lee, J.-H. Jun, D. S. Kim, and Y. M. Lee, *Crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes containing sulfonic acid group: proton and methanol transport through membranes*, Journal of Membrane Science 238, pp. 143-151, 2004.
- [103] J. E. Castanheiro, I. M. Fonseca, A. M. Ramos, R. Oliveira, and J. Vital, *Hydration of [alpha]-pinene over molybdophosphoric acid immobilized in hydrophobically modified PVA membranes*, Catal. Today 104, pp. 296-304, 2005.
- [104] J. E. Castanheiro, A. M. Ramos, I. M. Fonseca, and J. Vital, *Esterification of acetic acid by isoamyl alcohol over catalytic membranes of poly(vinyl alcohol) containing sulfonic acid groups*, Appl. Catal. A. Gen 311, pp. 17-23, 2006.
- [105] L. Guerreiro, J. E. Castanheiro, I. M. Fonseca, R. M. Martin-Aranda, A. M. Ramos, and J. Vital, *Transesterification of soybean oil over sulfonic acid functionalised polymeric membranes*, Catal. Today 118, pp. 166-171, 2006.
- [106] C. S. Caetano, L. Guerreiro, I. M. Fonseca, A. M. Ramos, J. Vital, and J. E. Castanheiro, *Esterification of fatty acids to biodiesel over polymers with sulfonic acid groups*, Appl. Catal. A. Gen 359, pp. 41-46, 2009.
- [107] D. S. Pito, I. M. Fonseca, A. M. Ramos, J. Vital, and J. E. Castanheiro, *Hydrolysis of sucrose using sulfonated poly(vinyl alcohol) as catalyst*, Bioresour. Technol. 100, pp. 4546-4550, 2009.

- [108] D. S. Pito, I. M. Fonseca, A. M. Ramos, J. Vital, and J. E. Castanheiro, *Methoxylation of α -pinene over poly(vinyl alcohol) containing sulfonic acid groups*, Chem. Eng. J. 147, pp. 302-306, 2009.
- [109] J. L. Figueiredo and M. F. R. Pereira, "Carbon as Catalyst", in *Carbon Materials for Catalysis*, ed, John Wiley & Sons, Inc., 2008, pp. 177-217.
- [110] J. L. Figueiredo, M. F. R. Pereira, M. M. A. Freitas, and J. J. M. Orfao, *Modification of the surface chemistry of activated carbons*, Carbon 37, pp. 1379-1389, 1999.
- [111] C. Lin and J. A. Ritter, *Effect of synthesis pH on the structure of carbon xerogels*, Carbon 35, pp. 1271-1278, 1997.
- [112] N. Mahata, A. R. Silva, M. F. R. Pereira, C. Freire, B. de Castro, and J. L. Figueiredo, *Anchoring of a [Mn(salen)Cl] complex onto mesoporous carbon xerogels*, J. Colloid Interface Sci. 311, pp. 152-158, 2007.
- [113] N. Mahata, M. F. R. Pereira, F. Suárez-García, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón, and J. L. Figueiredo, *Tuning of texture and surface chemistry of carbon xerogels*, J. Colloid Interface Sci. 324, pp. 150-155, 2008.
- [114] H. F. Gorgulho, F. Gonçalves, M. F. R. Pereira, and J. L. Figueiredo, *Synthesis and characterization of nitrogen-doped carbon xerogels*, Carbon 47, pp. 2032-2039, 2009.
- [115] C. Moreno-Castilla, "Carbon Gels in Catalysis", in *Carbon Materials for Catalysis*, ed, John Wiley & Sons, Inc., 2008, pp. 373-399.
- [116] H. T. Gomes, S. M. Miranda, M. J. Sampaio, A. M. T. Silva, and J. L. Faria, *Activated carbons treated with sulphuric acid: Catalysts for catalytic wet peroxide oxidation*, Catal. Today 151, pp. 153-158, 2010.
- [117] H. T. Gomes, S. M. Miranda, M. J. Sampaio, J. L. Figueiredo, A. M. T. Silva, and J. L. Faria, *The role of activated carbons functionalized with thiol and*

- sulfonic acid groups in catalytic wet peroxide oxidation*, Appl. Catal. B. Environ. 106, pp. 390-397, 2011.
- [118] A. Aldana-Pérez, L. Lartundo-Rojas, R. Gómez, and M. E. Niño-Gómez, *Sulfonic groups anchored on mesoporous carbon Starbons-300 and its use for the esterification of oleic acid*, Fuel 100, pp. 128-138, 2012.
- [119] J. R. Kastner, J. Miller, D. P. Geller, J. Locklin, L. H. Keith, and T. Johnson, *Catalytic esterification of fatty acids using solid acid catalysts generated from biochar and activated carbon*, Catal. Today 190, pp. 122-132, 2012.
- [120] H. W. Park, U. G. Hong, Y. J. Lee, and I. K. Song, *Catalytic decomposition of 4-phenoxyphenol to aromatics over palladium catalysts supported on activated carbon aerogel bearing sulfonic acid group*, Catal. Commun. 20, pp. 89-93, 2012.
- [121] P. Valle-Vigón, M. Sevilla, and A. B. Fuertes, *Sulfonated mesoporous silica-carbon composites and their use as solid acid catalysts*, Appl. Surf. Sci. 261, pp. 574-583, 2012.
- [122] A. R. Kiasat and M. Fallah-Mehrjardi, *Melamine Sulfonic Acid: A Recoverable Catalyst for the Ecofriendly Synthesis of Thiocyanohydrins Under Solvent-Free Conditions*, Synth. Commun. 40, pp. 1551-1558, 2010.
- [123] I. V. Kozhevnikov, *Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase Reactions*, Chem. Rev. 98, pp. 171-198, 1998.
- [124] M. Misono, *Unique acid catalysis of heteropoly compounds (heteropolyoxometalates) in the solid state*, Chem. Commun. pp. 1141-1152, 2001.
- [125] S. R. Mukai, T. Sugiyama, and H. Tamon, *Immobilization of heteropoly acids in the network structure of carbon gels*, Appl. Catal. A. Gen 256, pp. 99-105, 2003.

- [126] P. Ferreira, I. M. Fonseca, A. M. Ramos, J. Vital, and J. E. Castanheiro, *Acetylation of glycerol over heteropolyacids supported on activated carbon*, Catal. Commun. 12, pp. 573-576, 2011.
- [127] F. Rodriguez-Reinoso and A. Sepulveda-Escribano, "Carbon as Catalyst Support", in *Carbon Materials for Catalysis*, ed, John Wiley & Sons, Inc., 2008, pp. 131-155.
- [128] M. Guisnet and F. R. Ribeiro, *Zeólitos: um nanomundo ao serviço da catálise*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2004.
- [129] G. Rebmann, V. Keller, M. J. Ledoux, and N. Keller, *Cu-Y zeolite supported on silicon carbide for the vapour phase oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate*, Green Chem. 10, pp. 207-213, 2008.
- [130] J. C. Groen, J. A. Moulijn, and J. Pérez-Ramírez, *Decoupling mesoporosity formation and acidity modification in ZSM-5 zeolites by sequential desilication–dealumination*, Microporous Mesoporous Mater. 87, pp. 153-161, 2005.
- [131] J. C. Groen, T. Sano, J. A. Moulijn, and J. Pérez-Ramírez, *Alkaline-mediated mesoporous mordenite zeolites for acid-catalyzed conversions*, J. Catal. 251, pp. 21-27, 2007.
- [132] S. Gopalakrishnan, A. Zampieri, and W. Schwieger, *Mesoporous ZSM-5 zeolites via alkali treatment for the direct hydroxylation of benzene to phenol with N₂O*, J. Catal. 260, pp. 193-197, 2008.
- [133] J. C. Groen, S. Abelló, L. A. Villaescusa, and J. Pérez-Ramírez, *Mesoporous beta zeolite obtained by desilication*, Microporous Mesoporous Mater. 114, pp. 93-102, 2008.
- [134] S. Abelló, A. Bonilla, and J. Pérez-Ramírez, *Mesoporous ZSM-5 zeolite catalysts prepared by desilication with organic hydroxides and comparison with NaOH leaching*, Appl. Catal. A. Gen 364, pp. 191-198, 2009.

- [135] J. C. Groen, R. Caicedo-Realpe, S. Abelló, and J. Pérez-Ramírez, *Mesoporous metallosilicate zeolites by desilication: On the generic pore-inducing role of framework trivalent heteroatoms*, Mater. Lett. 63, pp. 1037-1040, 2009.
- [136] K. P. de Jong, J. Zečević, H. Friedrich, P. E. de Jongh, M. Bulut, S. van Donk, et al., *Zeolite Y Crystals with Trimodal Porosity as Ideal Hydrocracking Catalysts*, Angew. Chem. Int. Ed. 49, pp. 10074-10078, 2010.
- [137] V. Paixão, A. P. Carvalho, J. Rocha, A. Fernandes, and A. Martins, *Modification of MOR by desilication treatments: Structural, textural and acidic characterization*, Microporous Mesoporous Mater. 131, pp. 350-357, 2010.
- [138] S. Mitchell, A. Bonilla, and J. Pérez-Ramírez, *Preparation of organic-functionalized mesoporous ZSM-5 zeolites by consecutive desilication and silanization*, Mater. Chem. Phys. 127, pp. 278-284, 2011.
- [139] Z. Qin, B. Shen, X. Gao, F. Lin, B. Wang, and C. Xu, *Mesoporous Y zeolite with homogeneous aluminum distribution obtained by sequential desilication–dealumination and its performance in the catalytic cracking of cumene and 1,3,5-triisopropylbenzene*, J. Catal. 278, pp. 266-275, 2011.
- [140] D. Verboekend, G. Vilé, and J. Pérez-Ramírez, *Hierarchical Y and USY Zeolites Designed by Post-Synthetic Strategies*, Adv. Funct. Mater. 22, pp. 916-928, 2012.
- [141] W. C. Yoo, X. Zhang, M. Tsapatsis, and A. Stein, *Synthesis of mesoporous ZSM-5 zeolites through desilication and re-assembly processes*, Microporous Mesoporous Mater. 149, pp. 147-157, 2012.
- [142] J. Zečević, C. J. Gommers, H. Friedrich, P. E. de Jongh, and K. P. de Jong, *Mesoporosity of Zeolite Y: Quantitative Three-Dimensional Study by Image Analysis of Electron Tomograms*, Angew. Chem. Int. Ed. 51, pp. 4213-4217, 2012.

- [143] P. Matias, C. Sá Couto, I. Graça, J. M. Lopes, A. P. Carvalho, F. Ramôa Ribeiro, *et al.*, *Desilication of a TON zeolite with NaOH: Influence on porosity, acidity and catalytic properties*, Appl. Catal. A. Gen 399, pp. 100-109, 2011.
- [144] J. C. Groen, J. C. Jansen, J. A. Moulijn, and J. Pérez-Ramírez, *Optimal Aluminum-Assisted Mesoporosity Development in MFI Zeolites by Desilication*, J. Phys. Chem. B 108, pp. 13062-13065, 2004.
- [145] J. C. Groen, J. A. Moulijn, and J. Pérez-Ramírez, *Alkaline Posttreatment of MFI Zeolites. From Accelerated Screening to Scale-up*, Ind. Eng. Chem. Res. 46, pp. 4193-4201, 2007.
- [146] E. P. Barrett, L. G. Joyner, and P. P. Halenda, *The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms*, J. Am. Chem. Soc. 73, pp. 373-380, 1951.
- [147] C. Costa, J. M. Lopes, F. Lemos, and F. R. Ribeiro, *Activity–acidity relationship in zeolite Y: Part 2. Determination of the acid strength distribution by temperature programmed desorption of ammonia*, J. Mol. Catal. A: Chem. 144, pp. 221-231, 1999.
- [148] C. Costa, I. P. Dzikh, J. M. Lopes, F. Lemos, and F. R. Ribeiro, *Activity–acidity relationship in zeolite ZSM-5. Application of Brönsted-type equations*, J. Mol. Catal. A: Chem. 154, pp. 193-201, 2000.
- [149] R. R. Pinto, P. Borges, M. A. N. D. A. Lemos, F. Lemos, J. C. Védrine, E. G. Derouane, *et al.*, *Correlating NH₃-TPD and ¹H MAS NMR measurements of zeolite acidity: proposal of an acidity scale*, Appl. Catal. A. Gen 284, pp. 39-46, 2005.
- [150] K. Hashimoto, T. Masuda, and T. Mori, "A Method for Calculating Activation Energy Distribution of Desorption from Temperature-Programmed Desorption Spectrum of Ammonia", in *Stud. Surf. Sci. Catal.* vol. Volume 28, A. I. Y. Murakami and J. W. Ward, Eds., ed, Elsevier, 1986, pp. 503-510.

- [151] H. P. Boehm, *Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons*, Carbon 32, pp. 759-769, 1994.
- [152] A. Feller, A. Guzman, I. Zuazo, and J. A. Lercher, *On the mechanism of catalyzed isobutane/butene alkylation by zeolites*, J. Catal. 224, pp. 80-93, 2004.
- [153] P. Duarte, D. P. Ferreira, T. F. Lopes, J. V. Pinto, I. M. Fonseca, I. Ferreira Machado, *et al.*, *DSM as a probe for the characterization of modified mesoporous silicas*, Microporous Mesoporous Mater. 161, pp. 139-147, 2012.
- [154] E. Basaldella, M. Legnoverde, I. Jiménez-Morales, E. Rodríguez-Castellón, B. Dalla Costa, and C. Querini, *Preparation, characterization and catalytic activity towards green reactions of sulfonic functionalized SBA-15*, Adsorption 17, pp. 631-641, 2011.
- [155] S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, and E. Teller, *On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases*, J. Am. Chem. Soc. 62, pp. 1723-1732, 1940.
- [156] J. L. Figueiredo and F. R. Ribeiro, *Catálise Heterogénea*, 2nd ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2007.
- [157] S.-H. Chai, H.-P. Wang, Y. Liang, and B.-Q. Xu, *Sustainable production of acrolein: gas-phase dehydration of glycerol over 12-tungstophosphoric acid supported on ZrO₂ and SiO₂*, Green Chem. 10, pp. 1087-1093, 2008.
- [158] H. Atia, U. Armbruster, and A. Martin, *Dehydration of glycerol in gas phase using heteropolyacid catalysts as active compounds*, J. Catal. 258, pp. 71-82, 2008.
- [159] D. P. Serrano, J. M. Escola, and P. Pizarro, *Synthesis strategies in the search for hierarchical zeolites*, Chem. Soc. Rev. 42, pp. 4004-4035, 2013.

- [160] M. M. J. Treacy and J. B. Higgins, "FAU - Faujasite", in *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites (fifth)*, M. M. J. Treacy and J. B. Higgins, Eds., ed Amsterdam, Elsevier Science B.V., 2007, pp. 166-167.
- [161] Z. Qin, B. Shen, Z. Yu, F. Deng, L. Zhao, S. Zhou, *et al.*, *A defect-based strategy for the preparation of mesoporous zeolite Y for high-performance catalytic cracking*, J. Catal. 298, pp. 102-111, 2013.
- [162] B. Shen, Z. Qin, X. Gao, F. Lin, S. Zhou, W. Shen, *et al.*, *Desilication by Alkaline Treatment and Increasing the Silica to Alumina Ratio of Zeolite Y*, Chin. J. Catal. 33, pp. 152-163, 2012.
- [163] J. Pater, F. Cardona, C. Canaff, N. S. Gnep, G. Szabo, and M. Guisnet, *Alkylation of Isobutane with 2-Butene over a HFAU Zeolite. Composition of Coke and Deactivating Effect*, Ind. Eng. Chem. Res. 38, pp. 3822-3829, 1999.
- [164] R. Dimitrijevic, W. Lutz, and A. Ritzmann, *Hydrothermal stability of zeolites: Determination of extra-framework species of H-Y faujasite-type steamed zeolite*, J. Phys. Chem. Solids 67, pp. 1741-1748, 2006.
- [165] M. Guisnet, H. S. Cerqueira, J. L. Figueiredo, and F. R. Ribeiro, *Desactivação e regeneração de catalisadores*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2008.
- [166] D. Green and R. Perry, *Perry's Chemical Engineers' Handbook, Eighth Edition*, McGraw-Hill Education, 2007.